UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1910-1911 *N°* 18

Contribution à l'étude des Dérivés Chlorés des Xylènes

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le *Juillet* 1911

PAR

Georges DOUETTEAU

Pharmacien de 1re Classe

Ex-Interne des Hôpitaux de Paris

Lauréat de l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris

1er Prix Buignet (1907)

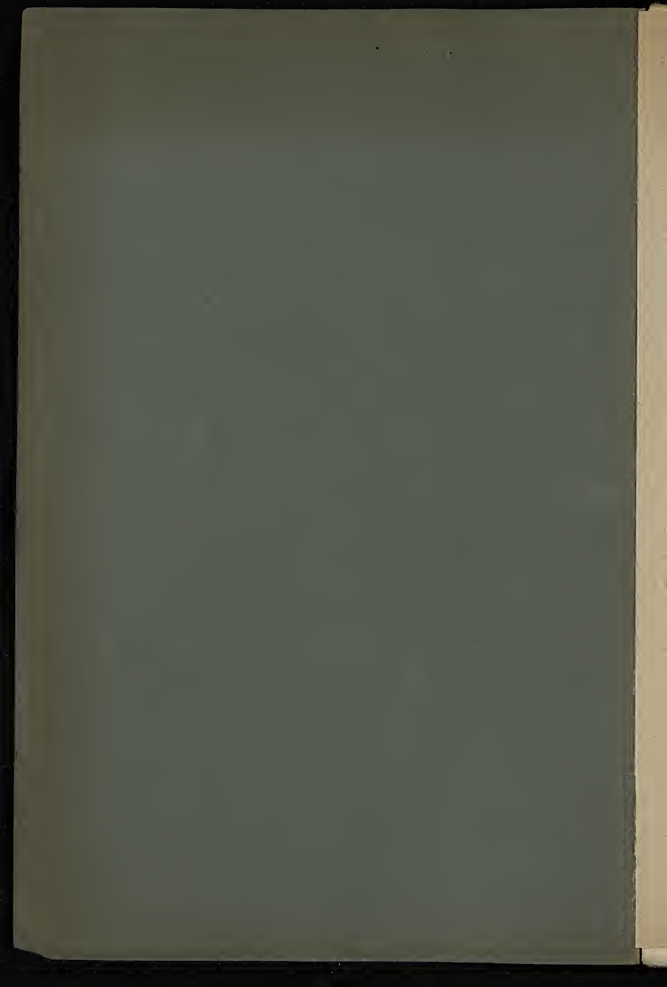
JURY MM. BÉHAL, Président.
MOUREU, Professeur.
DELÉPINE, Agrégé.

POITIERS

IMPRIMERIE MAURICE BOUSREZ

4, rue Saint-Porchaire, 4

1911



Contribution à l'étude
des
Dérivés Chlorés des Xylènes

PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GAUTIER, Directeur, ✻, ✿ I.
BOUCHARDAT, Assesseur, O. ✻, ✿ I.
E. MUSSON, Secrétaire, ✿ I.

PROFESSEURS

MM. BOUCHARDAT, O. ✻, ✿ I........	Hydrologie et minéralogie.
GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. ✻, ✿ I....................	Botanique générale.
VILLIERS, ✻, ✿ I...............	Chimie analytique.
BOURQUELOT, ✻, ✿ I..........	Pharmacie galénique.
GAUTIER, ✻, ✿ I...............	Chimie minérale.
RADAIS, ✿ I.....................	Cryptogamie.
BÉHAL, O. ✻, ✿ I	Chimie organique.
PERROT, ✻, ✿ I.................	Matière médicale.
COUTIÈRE, ✿ I..................	Zoologie.
BERTHELOT, ✿ I..............	Physique.
GRIMBERT, ✿ I................	Chimie biologique.
MOUREU, ✻, ✿ I..............	Pharmacie chimique.
LEBEAU, ✿ I......	Toxicologie.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. ✻, ✿ I.
Professeur honoraire : M. JUNGFLEISCH, O. ✻, ✿ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. GUERBET, ✿ I.
DELÉPINE, ✿ I.
VALEUR, ✿ A.
BOUGAULT, ✿ I.
TASSILLY, ✿ I.

MM. GUÉRIN, ✿ I.
GUÉGUEN, ✿ I.
LUTZ, ✿ I.
HÉRISSEY, ✿ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✿ I....................	Chimie générale.
COUSIN, ✿ I....................	Chimie analytique.
SOUÈGES, ✿ A..................	Micrographie.
MOURLOT, ✿ I..................	Physique.
BARTHELAT, ✿ I...............	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, ✿ A.
Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, ✿ I.

Prix Flon 1913 (1)

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1910-1911 *N°* 18

Contribution à l'étude des Dérivés Chlorés des Xylènes

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le *Juillet* 1911

PAR

Georges DOUETTEAU

Pharmacien de 1re Classe

Ex-Interne des Hôpitaux de Paris

Lauréat de l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris

1er Prix Buignet (1907)

JURY
MM. BÉHAL, Président.
MOUREU, Professeur.
DELÉPINE, Agrégé.

POITIERS

IMPRIMERIE MAURICE BOUSREZ

4, rue Saint-Porchaire, 4

1911

A MONSIEUR LE PROFESSEUR BÉHAL

Membre de l'Académie de Médecine
Président de la Société Chimique de France
Officier de la Légion d'Honneur

Hommage ae sincère reconnaissance
et de respectueux dévouement.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

INTRODUCTION



Les carbures benzèniques qui possèdent des chaînes latérales, peuvent donner deux classes de dérivés chlorés de substitution suivant que le chlore se place dans le noyau ou dans les chaînes latérales.

Les produits de substitution dans le noyau se distinguent des produits de substitution dans les chaînes latérales par ce fait que dans les premiers, le chlore est très énergiquement lié au carbone, beaucoup plus solidement qu'il ne l'est par exemple dans le chlorure de méthyle; il ne peut être remplacé ni par l'hydroxyle au moyen de l'oxyde d'argent, ni par le groupe amido au moyen de l'ammoniaque, quand la substitution est simple.

Le chlore fixé dans les chaînes latérales présente une mobilité comparable à celle des composés chlorés de la série grasse, mais tandis que dans cette série l'acide acétique à l'ébullition ne déplace pas le chlore du dérivé halogèné, dans les carbures benzèniques le chlore de substitution de la chaîne latérale est déplacé dans ces conditions. M. Béhal a montré, en effet, que :

1° Le déplacement d'un seul atome d'halogène fixé sur un atome de carbone d'une chaîne latérale d'un carbure benzènique se fait facilement au moyen de l'acide acétique en donnant naissance à un éther acétique (1) ;

2° La substitution de deux atomes d'halogène sur un même carbone donne naissance à une aldéhyde ou à une cétone (2);

3° La substitution de trois atomes d'halogène fournit, toujours dans les mêmes conditions, une fonction acide (3); le

(1) Béhal. C. R. t. CXLVII, p. 1478.
(2) Béhal. C. R. t. CXLVIII, p. 179.
(3) Béhal. C. R. t. CXLVIII, p. 648.

chlore, dans ces actions, s'éliminant sous forme d'acide chlorhydrique.

Ces dérivés halogènés réagissent encore avec l'eau, et Grimaux (1) a pu obtenir ainsi, en traitant le dérivé symétrique dichloré du paraxylène par l'eau à 170-180°, le glycol paraxylènique. A la pression ordinaire la réaction est assez lente. Quand on opère dans un autoclave on est obligé d'employer un alcali pour saturer l'acide qui attaquerait le métal de l'appareil; mais cet alcali peut intervenir pour modifier la constitution des dérivés formés, les aldéhydes, par exemple, pouvant donner, comme l'a montré Cannizzarro, les alcools et les acides correspondants. On peut bien employer un carbonate alcalino-terreux, mais dans ces conditions la pression fournie par l'acide carbonique oblige à interrompre la réaction avant qu'elle ne soit complète, de plus l'autoclave peut être attaqué, l'acide chlorhydrique formé par hydrolyse n'étant pas neutralisé instantanément par le carbonate insoluble.

M. Colson (2) a fait réagir l'alcool sur les bibromures et les bichlorures des trois xylènes, à 30-32°. Dans cette réaction, il se forme, outre par exemple l'acide bromhydrique et l'éther oxyde mixte, des produits secondaires comme le bromure d'éthyle et des dérivés xyléniques mixtes. Il a également étudié l'action de l'eau à 100° sur ces dérivés halogènés; il a obtenu les éthers mixtes éthyliques des glycols correspondants. L'éther à 180° détruit complètement les dérivés halogènés en donnant les éthylines.

Le chlore agissant sur les carbures benzèniques possédant plusieurs chaînes latérales, peut se placer de différentes façons dans ces chaînes.

Dans les carbures gras, il a été établi que le chlore se fixe de préférence sur le carbone déjà halogèné. C'est ainsi que l'action du chlore à la lumière solaire sur le chlorure

(1) Grimaux C R. tome LXX, p 1362.
(2) Colson. Ann. Ch. Ph., 6e série, t. VI, p. 119.

d'éthyle et sur le chlorure d'éthylidène, donne en premier lieu le méthylchloroforme ou α-trichloroéthane. CH^3CCl^3, à côté du trichlorure de vinyle, $CH^2Cl\text{-}CH\ Cl^2$. L'action prolongée du chlore sur les dérivés trihalogènés de l'éthane, conduit successivement à $CH^2Cl\text{-}CCl^3$, $CHCl^2\text{-}CCl^3$ et au perchloroéthane $CCl^3\text{-}CCl^3$ (1).

Si dans les carbures benzèniques le chlore suit la même règle, nous pouvons prévoir que cet halogène, agissant sur les diméthylbenzènes, donnera les dérivés suivants :

$$C^6H^4 < {CH^2Cl \atop CH^3} \qquad C^6H^4 < {CH\,Cl^2 \atop CH^3} \qquad C^6H^4 < {CCl^3 \atop CH^3}$$

$$C^6H^4 < {CCl^3 \atop CH^2Cl} \qquad C^6H^4 < {CCl^3 \atop CH\,Cl^2} \qquad C^6H^4 < {CCl^3 \atop CCl^3}$$

Pour établir la règle à ce sujet, j'ai étudié systématiquement l'action du chlore libre sur les trois xylènes ou diméthylbenzènes dans certaines conditions. La place qu'occupe le chlore dans les chaînes latérales est déterminé par l'examen des produits de l'action de l'acide acétique sur ces dérivés chlorés.

Lorsqu'on opère avec un mélange de dérivés halogènés, inséparables par cristallisation fractionnée ou par distillation, les produits de la réaction peuvent être obtenus le plus souvent à l'état de pureté par distillation dans le vide ou par cristallisation, et l'on peut, au moyen de ceux-ci, remonter à la constitution des dérivés halogènés qui les ont fournis.

C'est ainsi que, d'après les recherches de M. Béhal, à une fonction éther acétique correspond un atome de chlore, à une fonction aldéhydique correspondent deux atomes de chlore, et à une fonction acide correspondent trois atomes de chlore.

Par exemple, aux corps précédemment énumérés, il devrait correspondre les composés suivants :

(1) Traité de chimie organique de Richter t. I. p. 120 (Édition franç.)

$C^6H^4 < {CH^2OCOCH^3 \atop CH^3}$; $C^6H^4 < {CHO \atop CH^3}$; $C^6H^4 < {COOCOCH^3 \atop CH^3}$

$C^6H^4 < {COOCOCH^3 \atop COOCOCH^3}$; $C^6H^4 < {COOCOCH^3 \atop CHO}$; $C^6H^4 < {COOCOCH^3 \atop COOCOCH^3}$

Par un titrage de l'acide chlorhydrique formé et recueilli dans l'eau, on suit facilement la décomposition. De plus, par la comparaison entre les vitesses de réaction, on peut en tirer des conclusions sur l'énergie avec laquelle est liée le chlore au carbone de la chaîne latérale.

C'est le procédé que j'ai suivi dans ces recherches.

J'ai divisé ce travail en deux parties. Dans la première, j'ai donné les conditions dans lesquelles j'ai opéré la chloruration des xylènes; dans la seconde, j'ai étudié successivement les dérivés chlorés par ordre croissant de leur teneur en cet élément et l'action de l'acide acétique sur ceux-ci.

Cette disposition facilite la comparaison de l'action de l'acide acétique sur les mêmes dérivés des trois séries : ortho, méta et para.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des dérivés chlorés des xylènes à partir des carbures.

DEUXIÈME PARTIE

Etude des dérivés chlorés.

CHAPITRE I. — *Etude des dérivés monochlorés.*
CHAPITRE II. — *Etude des dérivés dichlorés.*
CHAPITRE III. — *Etude des dérivés trichlorés.*
CHAPITRE IV. — *Etude des dérivés tétrachlorés, seuls ou accompagnés d'autres dérivés halogènés.*
CHAPITRE V. — *Etude des dérivés pentachlorés, seuls ou accompagnés d'autres dérivés halogènés.*

Ce travail a été fait au Laboratoire de Chimie organique de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris, sous la direc-

tion de M. le Professeur Béhal qui a bien voulu m'indiquer ce sujet.

Il m'est particulièrement agréable de remercier ici ce Maître bienveillant, des conseils et des encouragements qu'il m'a prodigués au cours de ces recherches. Qu'il veuille bien agréer l'hommage de ma vive reconnaissance et de mon sincère attachement.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS CHLORÉS DES XYLÈNES A PARTIR DES CARBURES

Les méthylbenzènes, sous l'influence du chlore, donnent des produits différents selon les conditions dans lesquelles on opère.

Ainsi pour le toluène, Beilstein (1) a établi que : 1° A froid dans l'obscurité, ou à chaud en présence d'un peu d'iode ou de chlorure de molybdène, il y a production de dérivés chlorés par substitution dans le noyau benzènique, tels que les toluènes monochlorés $C^6H^4Cl—CH^3$ et les deux toluènes dichlorés $C^6H^4Cl^2—CH^3$, etc...

2° A froid et sous l'action d'une vive lumière, il se produit des composés d'addition qui peuvent à leur tour être substitués, c'est ainsi que l'on peut obtenir le dichlorure de toluène chloré $C^6H^5Cl^2 — CHCl^2$; l'hexachlorure de toluène dichloré $C^6H^5Cl^6 — CHCl^2$; le dichlorure de toluène trichloré $C^6H^3Cl^3 — CCl^3$ (Beilstein et Geitner) (2).

En opérant dans la vapeur de carbure bouillant ou bien à la lumière solaire directe (Schramm) (3), sans addition d'aucun réactif, le chlore n'entre presque exclusivement que dans la chaîne latérale.

D'après Volrath (4) Lauth et Grimaux (5), les diméthyl-

(1) Beilstein Lieb. Ann. t. CXLIII, p. 369.
(2) Beilstein et Geitner Lieb Ann. t. CXXXIX, p. 332.
(3) Schramm Ber. t. XVIII, p. 608.
(4) Volrath Zeits., f. Ch. 1886, p. 488.
(5) Lauth. et Grimaux Bul. Soc. Ch. t. VII, p. 233.

benzènes ou xylènes, sous l'influence du chlore, donnent des résultats analogues.

Pour obtenir la fixation du chlore dans les chaînes latérales des xylènes, plusieurs procédés et modes de formation ont été décrits.

Le premier procédé, le plus ancien en date, est celui de Lauth et Grimaux. Il consiste à faire agir le chlore sec sur les vapeurs du xylène bouillant dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux.

MM. Colson et Gautier (1) ont indiqué un procédé consistant dans le chauffage en tubes scellés, du carbure additionné de la quantité théorique de pentachlorure de phosphore; sachant que PCl^5 se dédouble dans ces conditions en PCl^3 et Cl^2. La durée du chauffage varie de 4 à 6 heures et la température de 170 à 200°. Ils opèrent de la façon suivante : lorsque les tubes sont refroidis ils les ouvrent à la lampe, l'acide chlorhydrique gazeux s'échappe en abondance et le composé reste généralement dissous dans le protochlorure de phosphore résultant de la dissociation du pentachlorure. Ce solvant est évaporé au bain-marie et le résidu traité selon sa nature. Généralement on le dissout dans l'éther, on détruit les traces de penta et de trichlorure de phosphore par l'eau. On décante, on sèche l'éther et on le distille. Les auteurs ont apporté une modification à leur méthode. On introduit dans un ballon le mélange de carbure et de pentachlorure en quantité calculée pour obtenir le dérivé dichloré et on chauffe à 180°-200°, à la pression ordinaire.

Radziewanowsky et Schramm (2) font réagir le chlore sur le carbure en pleine lumière solaire dans des appareils spéciaux décrits par Schramm (3). Cette chloruration à froid est assez lente.

(1) Colson et Gautier Ann. de Ch. et de Phy., 6e série, t. XI, p. 20.
(2) Radziewanowsky et Schramm Cent. bl. 1898, t. I, p. 1019.
(3) Schramm Central Blatt, 1896, t. I, p. 1043.

MÉTHODE DE CHLORURATION EMPLOYÉE AU COURS DE CE TRAVAIL

J'ai utilisé au cours de ce travail le procédé de chloruration de Lauth et Grimaux, c'est-à-dire l'action du chlore sur les vapeurs des xylènes. J'obtiens ainsi le premier terme des dérivés chlorés de chaque série. Les autres dérivés sont préparés par l'action du chlore sur les produits chlorés précédents maintenus à une cartaine température.

La production de ces corps peut être représentée par les équations suivantes :

$$C^6H^4 < {CH^3 \atop CH^3} + Cl^2 = C^6H^4 < {CH^2Cl \atop CH^3} + HCl$$

$$C^6H^4 < {CH^2Cl \atop CH^3} + Cl^2 = C^6H^4 < {CH^2Cl \atop CH^2Cl} + HCl \text{ etc.}$$

Je me suis servi du procédé de Grœbe pour la production du chlore. Ce procédé permet de donner une quantité connue de cet halogène par l'oxydation de l'acide chlorhydrique en solution concentrée, au moyen du permanganate de potassium, employé en proportions calculées.

Préparation du chlore. — On prend un ballon d'un litre, fermé par un bouchon de caoutchouc, auquel on adapte un tube à brome et un tube abducteur doublement coudé; l'extrémité de ce dernier pénètre dans un laveur contenant 10 à 12 cc. d'eau distillée et muni d'un second tube coudé, qui plonge dans un flacon contenant de l'anhydride phosphorique. De ce flacon, part le tube conduisant le chlore lavé et sec dans le ballon où s'effectue la chloruration.

On introduit dans le ballon, pour la chloruration de 2 molécules :

Permanganate de potassium..... 278 grammes.

On fait couler goutte à goutte par le tube à brome :

Acide chlorhydrique concentré......... 950 cc.

Le dégagement gazeux commence immédiatement, il se ralentit quand tout l'acide a été introduit. On chauffe alors

doucement puis plus fortement pour faciliter la réaction. La quantité de chlore que l'on utilise est toujours supérieure à la quantité théorique, car il n'est pas absorbé complètement par les carbures mis en œuvre et il en reste dans les appareils.

Activants de la chloruration. — Pour faciliter l'attaque des carbures par le chlore et diminuer la longueur des opérations, on a utilisé divers activants.

1° Pentachlorure de phosphore. — J'ai essayé d'employer le pentachlorure de phosphore quoiqu'il soit généralement admis que les adjuvants porteurs de chlore facilitent la substitution de cet halogène dans le noyau benzènique. MM. Colson et Gautier ont pu obtenir des dérivés chlorés dans les chaînes des xylènes par l'emploi de ce corps seul comme agent de chloruration. Erdmann (1) a montré, pour le toluène et le chlorotoluène, que la présence du pentachlorure de phosphore à la dose de 2 à 3 pour 100 activait de 3 à 4 fois la chloruration par le chlore libre qui se portait dans la chaîne latérale. Mes essais ont confirmé l'accélération de la chloruration indiquée par Erdmann, mais j'ai trouvé que cette accélération était produite au détriment des rendements. C'est ainsi, par exemple, que pour le paraxylène il ne se forme qu'une très petite quantité de dérivé dichloré comparativement à celle produite dans l'opération effectuée sans activant. J'ai donc renoncé à son emploi.

2° Lumière. — La lumière solaire exerce une action toute spéciale sur le chlore, dont elle semble augmenter l'affinité. Cette propriété a déjà été mise à profit pour la chloruration des chaînes latérales des méthylbenzènes, au moyen du chlore libre, à l'ébullition. Même à froid, la réaction ne change pas de sens (2).

Chaque fois que j'ai pu utiliser l'action activante du soleil je l'ai fait, en insolant directement le ballon ou en

(1) Erdmann Lieb. Ann. t. CCLXXII, p. 150.
(2) Radziewanowsky et Schramm loc. cit.

projetant les rayons solaires à l'aide d'un miroir. Le soleil, dans nos contrées, fait souvent défaut; et, en hiver, quand il paraît, il est trop bas sur l'horizon pour pouvoir être toujours utilisé. J'ai donc été conduit à faire usage d'une source lumineuse facile à se procurer et riche en rayons photochimiques : le bec de gaz à incandescence. Pour me rendre compte de l'activité des radiations émises par cette source, j'ai fait des essais comparatifs lors de la chloruration de l'orthoxylène.

J'ai opéré dans deux ballons identiques soumis à un même courant de chlore, de façon à ce que ce gaz soit en excès.

L'un d'eux était éclairé par un ber Auer, dans les conditions que je mentionnerai plus loin, et l'autre était mis à l'abri de cette lumière. L'activation est des plus évidentes. Si on désigne par 10 la quantité de chlore fixé par le carbure du ballon non éclairé, la quantité fixée par le carbure du ballon éclairé, pendant le même temps, est de 28.

Ainsi donc la lumière émise par le bec Auer abrège la chloruration de l'orthoxylène dans la proportion de 3 à 1 environ.

Voici maintenant comment j'ai procédé pour la préparation des dérivés mono. et dichlorés, puis des tri. et tétra., et enfin des dérivés penta. et hexachlorés.

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS MONO. ET DICHLORÉS

Dans un ballon à très long col portant un réfrigérant, on introduit deux molécules grammes de xylène, soit 216 grammes. On chauffe à feu nu, et on maintient l'ébullition du liquide pendant une partie de l'opération.

Le chlore, lavé et sec, arrive par un tube à environ 2 centimètres de la surface du liquide, dans les vapeurs émises par le produit. J'emploie une quantité de chlore suffisante pour obtenir un mélange sensiblement à parties égales de dérivés mono. et dichlorés. L'attaque est activée tantôt par la lumière solaire, tantôt par les radiations d'un bec Auer

situé le plus près possible du ballon où l'on effectue la chloruration. L'acide chlorhydrique formé pendant la réaction est éliminé du ballon, mélangé au chlore qui n'a pas réagi. On le reçoit, par l'intermédiaire d'un tube à dégagement, dans un ballon contenant de l'eau distillée. Le titrage acidimétrique de l'eau permet de suivre la marche de l'opération : sachant qu'à la fixation d'un atome de chlore correspond le dégagement d'une molécule d'acide chlorhydrique.

Dans une première phase de la chloruration, il se fait un dérivé monochloré dont le point d'ébullition est de 60° environ supérieur à celui du carbure. Il se condense aussitôt formé et c'est sa résolution en fines gouttelettes que l'on voit se former dans l'atmosphère du ballon.

A mesure que la quantité de carbure diminue, la température s'élève et atteindrait 190-195°. La coloration de la masse s'accentue fortement. On ne peut maintenir l'ébullition jusqu'à la fin de l'opération sans risquer de polymériser la majeure partie du produit. On est donc conduit à modérer le feu et à ne pas dépasser la température de 175°. A ce moment, le liquide ne bout plus et on fait passer le chlore dans le liquide lui-même, en maintenant cette température.

Le chlore réagit sur le dérivé monochloré en donnant un dérivé dichloré.

On sépare les produits comme il sera dit plus loin.

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS TRI ET TÉTRACHLORÉS

Je suis parti des dérivés dichlorés purs, pour obtenir les dérivés tri et tétrachlorés.

J'ai effectué la chloruration en faisant passer le courant de chlore, non pas dans les vapeurs, mais dans le produit dichloré maintenu entre 160 et 180°.

Pour cela, les corps à traiter sont introduits dans un

ballon fermé par un bouchon en caoutchouc à trois trous dans l'un desquels passe le tube conduisant le chlore au sein de la masse; l'autre porte le tube à dégagement éliminateur des gaz, qui sont absorbés par de l'eau; enfin le troisième reçoit un thermomètre indiquant la température du produit. Je chauffe à feu nu et j'insole l'appareil comme précédemment.

La production du chlore est effectuée, comme je l'ai dit plus haut, en employant une quantité d'acide chlorhydrique et de permanganate de potassium, calculée de façon à donner environ 4 atomes de chlore pour une molécule de corps à chlorer. On se contente de peser, vers la fin de l'opération, le ballon préalablement taré, pour se rendre compte de la quantité de chlore fixé. On conduit l'opération de façon à obtenir un mélange de dérivés tri et tétrachlorés que l'on sépare comme je l'indiquerai plus loin.

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS PENTA ET HEXACHLORÉS

Je suis parti des dérivés tétra purs ou impurs pour obtenir les dérivés penta et hexachlorés. On opère d'une façon identique à la précédente en maintenant les produits à 180-195°, de façon à obtenir un mélange de dérivés penta et hexachlorés que l'on tente de séparer.

SÉPARATION DES DÉRIVÉS CHLORÉS

Dans les opérations précédentes, on obtient soit des produits liquides, soit des produits solides. J'ai observé que la distillation des dérivés chlorés, même monochlorés à la pression atmosphérique, provoque leur dissociation avec formation d'acide chlorhydrique. Aussi ai-je toujours opéré le fractionnement des produits liquides par distillation sous pression réduite, avec chauffage au bain d'huile.

Quand on est en présence de produits solides, on essore

la masse et on purifie les cristaux par cristallisation dans un solvant approprié.

On trouvera les détails de ces opérations pour la séparation des dérivés chlorés, à l'étude particulière de ceux-ci.

DEUXIÈME PARTIE

ETUDE DES DERIVÉS CHLORÉS

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES DÉRIVÉS MONOCHLORÉS

1°. — Dérivé monochloré de l'orthoxylène

CONSTANTES DE L'ORTHOXYLÈNE EMPLOYÉ

L'orthoxylène que j'ai employé a pour point d'ébullition : 141°, et pour densité :

$$D_{12} = 0{,}88604$$
$$D_0 = 0{,}8968$$

Son indice de réfraction mesuré à l'aide de l'appareil de Pulfrich est, par rapport à la raie D du spectre, à la température de 12°, de :

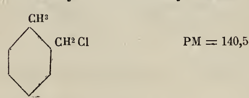
$$N_D^{12} = 1{,}51066$$

Sa réfraction moléculaire, calculée par la formule de Lorenz et Lorentz, a été trouvée de :

$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 35{,}82$$

Calculée Rm = 35,64.

1. Méthyl. - 2. Chlorméthylbenzène



Ce dérivé de l'orthoxylène a déjà été obtenu par Reymann (1), par la chloruration directe de l'orthoxylène synthétique, à chaud.

Radziewanowsky et Schramm (2) l'ont obtenu au moyen de leur méthode précédemment décrite.

La chloruration de l'orthoxylène par le procédé indiqué page 17, donne un liquide noirâtre incristallisable. Pour en séparer les différentes portions, on le fractionne dans le vide en chauffant au bain d'huile. La totalité passe entre 94° et 152° sous 23 millimètres.

La portion recueillie de 97 à 132° sous 23 millimètres est rectifiée à nouveau et donne un liquide bouillant de 100 à 120° sous 27 millimètres.

Le dosage du chlore dans ce liquide a donné les résultats suivants :

Dosage de chlore (méthode à la chaux).
Substance = 0,3272.
AgCl = 0.3334.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C^8H^9Cl
Cl	25,20	25.26

C'est un liquide incolore quand il vient d'être distillé, mais devenant jaune clair à la longue. A la pression ordinaire, il distille en se décomposant abondamment vers 199°, en perdant de l'acide chlorhydrique. Refroidi dans le chlo-

(1) Reymann. B. Soc. Chim. t. XXVI, p. 534
(2) Radziewanowsky et Schramm Cent. Bl. 1898 p. 1019.

rure de méthyle, il donne des cristaux fondant à + 1° température prise, avec un thermomètre plongeant dans la masse, au moment où le dernier cristal disparaît). Il irrite fortement les yeux.

Sa densité à 21°5 est 1,0965.

Son indice de réfraction a été déterminé à l'aide de l'appareil de Pulfrich à la température de 21°5 et par rapport à la raie D du sodium. L'indice correspondant est donné par la table $N_D^{21°5} = 1{,}54526$. La réfraction moléculaire expérimentale qu'on en déduit au moyen de la formule de Lorenz et Lorentz, est Rm = 40.50, la réfraction théorique étant 40.52.

Action de l'acide acétique

D'après les recherches de M. Béhal, la réaction peut être figurée par le schéma suivant :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \ (1) \\ CH^2 \ (2) \end{matrix} \boxed{Cl \quad H} O - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH^3 =$$

$$HCl + C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 - O - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH^3 \end{matrix}$$

C'est-à-dire qu'une molécule d'acide acétique réagit par son hydrogène acide sur une molécule de dérivé monochloré en formant avec l'atome de chlore une molécule d'acide chlorhydrique, pendant que le reste acétyl vient se fixer sur le reste xylénique pour former l'éther acétique de l'alcool primaire correspondant.

Pour effectuer cette réaction, on met en présence du dérivé chloré une quantité d'acide acétique cristallisable double de la quantité théorique. On ajoute en outre une faible proportion d'anhydride acétique pour éliminer les traces d'eau.

On prend :

Dérivé monochloré (1/2 molécule).............	70 gr. 25
Acide acétique cristallisable (1 molécule).......	60 gr.
Anhydride acétique rectifié...................	5 gr.

On introduit ce mélange dans un ballon à long col, muni d'un réfrigérant ascendant. L'ébullition est maintenue jusqu'à la fin de la réaction.

L'acide chlorhydrique formé est éliminé du ballon et recueilli dans un matras contenant de l'eau distillée. On note l'heure, au moment précis où l'ébullition étant commencée on aperçoit dans le petit matras de légères stries indicatrices de la dissolution du gaz chlorhydrique.

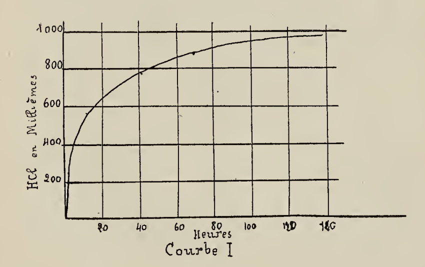
On suit la marche de l'opération par le titrage volumétrique de cet acide chlorhydrique et pour éviter les erreurs dues à l'acide acétique qui pourrait être entraîné mécaniquement, au lieu d'un titrage acidimétrique, je fais un titrage volumétrique de l'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent :

L'eau du ballon est changée à des moments exactement notés. J'étends à 100 cc. la solution acide, j'en prélève 10 cc. que j'alcalinise par une solution de bicarbonate de potassium à 10 %, et je ramène à réaction acide par l'acide acétique. Je titre ensuite à l'aide d'une solution normale de nitrate d'argent, en présence de chromate neutre de potassium comme indicateur. Je rapporte à 100 cc.

Le résultat obtenu, exprimé en millièmes de molécule d'acide chlorhydrique, correspondant à une demi-molécule de dérivé chloré, est ramené à la molécule. Le tableau suivant renferme tous ces résultats avec l'indication du temps.

TEMPS	TOTAL DES HEURES	H Cl EN MILLIÈMES	PAR MOLÉCULE	
			DANS LE DOSAGE	AU TOTAL
1/2		36	72	
1/2	1	31	62	134
1/2	1 1/2	32	46	180
1/2	2	19	38	218
1/2	2 1/2	14	28	246
15	17 1/2	165	330	576
5	22 1/2	28	56	632
19	41 1/2	67	134	796
6	47 1/2	16	32	828
8	118 1/2	27	54	882
24	65 1/2	28	59	938
24	89 1/2	17	34	972
5	113 1/2	2,1	4,2	976,2

Ces résultats sont représentés par une courbe dont les points, rapportés à deux axes, sont déterminés en portant en abcisse les heures et en ordonnée les quantités d'acide chlorhydrique formé depuis le commencement de l'action et évaluées en millièmes de molécule.



Courbe I

La vitesse de réaction est suffisamment grande pour que l'on n'ait pas besoin d'ajouter d'activant. La courbe permet de se rendre compte par interpolation de la quantité de produit transformé au bout d'un temps donné. C'est ainsi que l'on voit que la moitié du dérivé chloré est transformée au bout de 12 heures et 75 % après 35 heures d'action.

L'action a été arrêtée au bout de 118 heures 30 minutes, le dégagement d'acide chlorhydrique à ce moment étant inférieur à un millième de molécule par heure.

EXAMEN DES PRODUITS DE LA RÉACTION

Le liquide est fortement coloré en bleu violacé. On le distille dans le vide au bain d'huile. L'acide acétique qui n'a pas réagi distille entre 40 à 50° sous 23 millimètres; on obtient environ 30 grammes. Vers 90°, on recueille une faible portion de dérivé chloré qui n'a pas réagi, puis entre 115°-122° on reçoit la majeure partie du produit. Il reste dans le ballon un résidu noirâtre. On rectifie la dernière portion et on ne recueille que ce qui passe entre 118°-119°, sous 18 millimètres. On obtient 60 grammes de produit. La quantité théorique d'éther acétique étant de 82 grammes, le rendement de cette opération est donc de 73 %.

L'analyse de ce liquide a donné les résultats suivants :

Substance = 0.1896.
CO^2 = 0.5082.
H^2O = 0.1258.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2$
C	73,10	73,17
H	7,37	7,31

La formule de ce corps peut être représentée par le schéma suivant :

C — CH^3

HC C — CH^2 — O — C(=O) — CH^3

HC CH

CH

Il est liquide à la température ordinaire et est doué d'une odeur agréable peu accentuée, rappelant l'acétate d'amyle. Incolore quand il vient d'être rectifié, il devient à la longue jaune pâle.

Sa densité à 25° est 1.0475.

Son indice de réfraction a été déterminé à l'aide de l'appareil de Pulfrich à la température de 25°, et par rapport à la raie D du sodium. L'indice correspondant est donné par la table $N_D^{25} = 1.51056$. La réfraction moléculaire qu'on en déduit est Rm = 46.8, la réfraction moléculaire calculée étant 46.7.

Dans le but de caractériser ce corps, j'ai préparé l'alcool correspondant dont j'ai fait le phényluréthane.

ALCOOL ORTHOTOLUYLIQUE

2. *Oxyméthyl*. - 1. *Méthylbenzène*

C — CH^3

HC C — CH^2 OH PM = 122

HC CH

CH

La saponification de l'éther acétique précédent, donne l'alcool correspondant qui a déjà été étudié par divers auteurs.

Kroberg (1) obtient cet alcool par l'action de l'acide ni-

(1) Kroberg. Ber. t. XXIII, p. 1028.

treux sur l'O. tolylbenzylamine et donne comme point de fusion 31°; tandis que Colson (1), qui le prépare en faisant bouillir le 1. Méthyl. - 2. Chlorméthylbenzène avec 40 à 50 parties d'eau alcaline, indique 34°. Hutchinson (2) donne également comme point de fusion 34° à l'alcool orthotoluylique qu'il isole de l'action de l'amalgame de sodium sur l'amide orthotoluylique en liqueur acide. Enfin MM. Tiffeneau et Delange (3) ont obtenu cet alcool par transposition moléculaire en faisant réagir le trioxyméthylène sur le chlorure de benzylmagnésium. L'alcool ainsi préparé fondait à 35°. Reymann (4), par l'hydrogénation de l'aldéhyde orthotoluylique, a obtenu un alcool fondant à 54°.

Pour préparer l'alcool orthotoluylique, j'introduis, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 10 grammes de potasse dissous dans 100 grammes d'alcool à 95°, et 30 grammes de monoacétate. Je chauffe au bain-marie pendant 5 minutes. Je chasse la majeure partie de l'alcool par distillation; j'ajoute de l'eau distillée : l'alcool orthotoluylique peu soluble se sépare. J'épuise à l'éther. L'éther décanté est séché sur le sulfate de sodium anhydre, puis évaporé. Le produit liquide obtenu est rectifié dans le vide. Il passe une forte portion entre 116°-116°5 sous 15 millimètres; j'obtiens ainsi 19 grammes de liquide, qui se prend en masse quand on le refroidit. Je devais obtenir théoriquement 22 grammes d'alcool, le rendement est donc de 86 %. Donc le rendement en alcool orthotoluylique à partir de son éther chlorhydrique est de 63 %.

Cet alcool est fusible à 36° (en tube capillaire), après cristallisation dans le benzène. Il est doué d'une odeur agréable faible. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène. Il est très peu soluble dans l'éther de pétrole et dans l'eau.

(1) Colson. Ann. de Ch. et Phys., série 6, t VI, p. 115.
(2) Hutchinson. Ber. t. XXIV, p. 174.
(3) Tiffeneau et Delange. C. R. t. CXXXVII, p. 574.
(4) Reymann. Bul. Soc. Ch. t. XXVII, p. 498.

Phényluréthane de l'alcool orthotoluylique

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \quad (1) \\ CH^2 - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - NH - C^6H^5 \quad (2) \end{cases} \qquad PM = 241$$

Je pèse, dans un tube à essai bien sec, 6 gr. 10 d'alcool ortholuylique et 5 gr. 9 d'isocyanate de phényle, je bouche et j'agite. La masse s'échauffe graduellement, devient liquide et se colore en jaune d'or. Au bout d'une heure elle est prise en masse. Je laisse en contact 24 heures. Je fais cristalliser le phényluréthane brut dans son poids de benzène. Les cristaux essorés sont constitués par de belles paillettes nacrées fondant à 81°. Le phényluréthane obtenu par Tiffeneau et Delange fondait à 79°.

Dosage d'azote
Substance = 0,2034
Volume d'azote = 9,6
T = 17°
H = 762

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^{15}H^{15}O^2N$
N.	5,50	5,30

2°. — **Dérivé monochloré du métaxylène**

CONSTANTES DU MÉTAXYLÈNE EMPLOYÉ

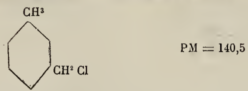
Son point d'ébullition est de : 139° sous 760 millimètres.

Sa densité à 20° est de : 0,864.

Son indice de réfraction, mesuré à l'aide de l'appareil de Pulfrich et par rapport à la raie D du sodium, a pour valeur à 20° : $N_D^{20} = 1,49856$.

La réfraction moléculaire expérimentale qu'on en déduit au moyen de la formule de Lorenz et Lorentz, est Rm = 35,99 ; la réfraction calculée étant Rm = 35,64.

1. Méthyl. - 3. Chlorméthylbenzène



Préparé par Gundelach (1) et Vollrath (2) par l'action du chlore sur le métaxylène bouillant, ce dérivé monochloré a été décrit comme distillant à 195°-196°, et ayant une densité de 1.064 à 24° et de 1.079 à 0°.

La substitution du chlore à l'hydrogène de la chaîne est beaucoup moins facile que pour l'orthoxylène : le courant gazeux doit être modéré. Le liquide se colore beaucoup plus rapidement en brun, surtout si l'on surchauffe, même légèrement.

On distille dans le vide ce liquide, au bain d'huile. On recueille une première portion entre 106°-110° sous 14 millimètres, une seconde entre 110°-129°, et une troisième de 129° à 155°, et il reste dans le ballon un résidu visqueux noirâtre assez abondant.

La première portion, après plusieurs rectifications, donne un produit bouillant de 82° à 86° sous 14 millimètres. Le dosage de chlore par la méthode de Baubigny et Chavanne a donné les résultats suivants :

Substance = 0.8241.
AgCl = 0.3292.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour C^8H^9Cl
Cl	25,12	25,26

C'est un liquide qui, refroidi, ne cristallise pas, il possède une odeur piquante et aromatique. Quand il vient d'être rectifié dans le vide il est incolore, mais au bout de peu de temps, il devient jaune. Distillé à la pression ordinaire, il passe vers 196° en se décomposant.

(1) Gundelach. B. Soc. Chim. t. XXVI, p. 43.
(2) Vollrath. Zeits, 1866, p. 489.

Sa densité à 18° est de 1.0825.

Son indice de réfraction par rapport à la raie D du sodium et à la même température est de : $N_D^{18} = 1.53773$. Sa réfraction moléculaire expérimentale est donc Rm = 40,5, la réfraction moléculaire calculée étant Rm = 40,5.

Action de l'acide acétique

Comme précédemment, on introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant :

Dérivé monochloré (1/2 molécule) .... 70 gr. 25
Acide acétique cristallisable (1 molécule) .... 60 gr.
Anhydride acétique .... 5 gr.

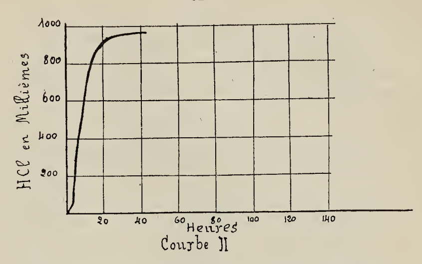
J'opère dans les conditions indiquées précédemment pour le dérivé de l'ortho. Au bout de 2 heures, il n'y a que 7 % de produit transformé. Cette action relativement lente m'a conduit à ajouter un activant aux produits en présence.

Parmi les corps activants indiqués par M. Béhal (1), j'ai employé le chlorure de cobalt à la dose de 0 gr. 50.

Le tableau suivant renferme les résultats des dosages de l'acide chlorhydrique formé pendant la réaction et rapportés à la molécule.

TEMPS	TOTAL DES HEURES	H Cl EN MILLIÈMES	PAR MOLÉCULE	
			DANS LE DOSAGE	AU TOTAL
2		38	76	
1/2		55	110	186
1/2	3	53	106	292
1/2		46	92	384
1	4 1/2	67	134	518
1	5 1/2	47	94	612
1	6 1/2	28	56	668
15	21 1/2	128	256	924
2	23 1/2	13	26	950
2	25 1/2	1 5	3	953
19	44 1/2	0.7	1.4	954.4

(1) Béhal, C, R. t. CXLVIII, p. 180.



Courbe II

L'action activante du chlorure de cobalt est nettement accusée par la courbe ci-dessus. Le taux de dégagement de l'acide chlorhydrique passe brusquement, du fait de cette addition, de 1 à 6. La réaction s'effectue ensuite très régulièrement. Par interpolation, on remarque que la moitié du produit est transformée en 4 heures et 75 % en 8 heures. Après 44 heures 1/2, le dégagement d'acide chlorhydrique est sensiblement nul et la courbe représentative devient asymptotique à la parallèle à l'axe des X.

EXAMEN DES PRODUITS DE LA RÉACTION

Le liquide est fortement coloré et la distillation dans le vide laisse un résidu important de produit polymérisé d'environ 20 grammes, soit 28 % du produit chloré.

J'obtiens 44 grammes de monoacétate bouillant de 109° à 110° sous 16 millimètres. Le rendement de cette opération est donc de 53 %.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

Substance = 0.2369.
H^2O = 0.1600.
CO^2 = 0.6390.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{22}O^2$
C =	73,5	73,17
H =	7,56	7,31

Il peut être représenté par la formule développée suivante :

$$\begin{array}{c} C-CH^3 \\ HC \diagup \quad \diagdown CH \\ HC \diagdown \quad \diagup C - CH^2 - O - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH^3 \\ CH \end{array}$$

C'est l'éther acétique du 3. Oxyméthyl. 1. Méthylbenzène.

C'est un corps liquide à la température ordinaire. Il bout de 109° à 110° sous 15 millimètres. Incolore quand il vient d'être distillé, il se colore à la longue en jaune clair. Il possède une odeur agréable un peu plus vive que celle du monoacétate orthotoluylique.

Sa densité à 20° est 1,044.

Son indice de réfraction mesuré par rapport à la raie D du sodium est, à la température de 20°, de $N^{20}_{D} = 1,50863$. Sa réfraction moléculaire, calculée à l'aide de la formule de Lorenz et Lorentz, est de 46,87, la réfraction moléculaire théorique étant 46,71.

Il a déjà été obtenu par Radziszewski et Wispeck (1) à partir du dérivé bromé correspondant, et par Vollrath (2) à partir du dérivé chloré, traités par l'acétate de potassium, ils ont trouvé, pour point d'ébullition, 226° à la pression ordinaire.

ALCOOL MÉTATOLUYLIQUE

$$C^6H^4 < \begin{array}{l} CH^3 \ (1) \\ CH^2OH \ (3) \end{array} \qquad PM = 122$$

L'acétate précédent, saponifié par la potasse alcoolique, donne l'alcool correspondant. L'alcool métatoluylique ob-

(1) Radziszewski et Wispeck Ber. t, XV, p. 1747.
(2) Vollrath. Zeits. f. Ch. 1866, p. 489.

tenu ainsi avec un rendement de 95 % est un liquide à odeur faible, bouillant de 109° à 110° sous 18 millimètres.

Sa densité à 17°, prise au picnomètre, est de 1,027; à 0° elle est de 1,039. Son indice de réfraction à la même température est de N_D^{17} = 1.53806. Sa réfraction moléculaire expérimentale est de Rm = 37,15, la théorie étant Rm = 37,16.

Radziszewski et Wispeck (1) qui l'ont préparé également par saponification de l'acétate, trouvent pour densité à 17° : D_{17} = 0,9157.

M. Colson (2) donne pour densité de cet alcool à 0° : 1,036, chiffre qui se rapproche de celui que j'ai trouvé.

Sommer (3) l'obtient en traitant la métaxylylamine dissoute dans une solution diluée d'acide chlorhydrique, par le nitrite de potassium.

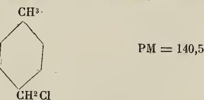
3°. — Dérivé monochloré du paraxylène

CONSTANTES DU PARAXYLÈNE EMPLOYÉ

Ce carbure soumis au refroidissement par le chlorure de méthyle donne des cristaux qui fondent vers 15° (température prise avec un thermomètre plongeant dans la masse). Il bout à 138°. Il a pour densité à 20° : D_{20} = 0,862; à 0° elle a pour valeur D_0 = 0,880.

Son indice de réfraction, mesuré à l'aide de l'appareil de Pulfrich et par rapport à la raie D du sodium, est N_D^{20} = 1,49762; sa réfraction moléculaire expérimentale est Rm = 36,02; calculée on trouve Rm = 35,64.

1. Méthyl. - 4. Chlorméthylbenzène



(1) Radziszewski et Wispeck, loc. cit.
(2) Colson. Ann. Chim. et Phys. 6e série, t. VI, p. 118.
(3) Sommer. Ber. t. XXXIII, p. 1078.

Lauth et Grimaux (1) ont préparé ce dernier en dirigeant un courant de chlore dans la vapeur de paraxylène.

Ils recueillaient ce qui passait de 190° à 195°, après rectification ils obtenaient un produit monochloré bouillant à 192°.

Radziewanowski et Schramm (2), en employant leur procédé précédemment décrit, obtiennent un corps bouillant entre 200° et 202°, contenant un atome de chlore par molécule.

Curtius et Sprenger (3), en distillant l'alcool correspondant avec l'acide chlorhydrique, ont isolé le même produit du résultat de la réaction.

La chloruration du paraxylène est encore plus pénible que celle du métaxylène; la proportion de produit polymérisé peut être évaluée à environ le quart du carbure employé. Le produit de la chloruration est en partie cristallisé.

On fractionne le liquide essoré.

Le produit qui distille de 88° à 93° sous 17 millimètres est refroidi par le chlorure de méthyle. Les cristaux obtenus sont essorés au filtre-trompe sur un entonnoir à double paroi contenant du chlorure de méthyle.

Les cristaux fondent vers + 5° (température déterminée à l'aide d'un thermomètre plongeant dans la masse).

Le dosage du chlore dans ce produit a donné les résultats suivants :

Substance = 0.3648.
AgCl = 0.3690.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour C^8H^9Cl
Cl	25,01	25,26

C'est un liquide irritant fortement les yeux. Sous pression réduite, il distille entre 90°-92° sous 15 millimètres. A la

(1) Lauth et Grimaux. Bull. Soc. Ch. 2e série, tome VII, p. 233.
(2) Radziewanowski et Schramm. Cent. B. 1892, t. I. p. 1019.
(3) Curtius et Sprenger. Journ. f. prakt. Chem. (2) t LXII, p. 111.

pression ordinaire (756 millimètres) il bout vers 198°-200° en se décomposant.

Sa densité à 18° est 1,070. Son indice de réfraction par rapport à la raie D du sodium, à 18° est de $N_D^{18} = 1.53605$. Sa réfraction moléculaire expérimentale est Rm=40.94; théoriquement sa réfraction moléculaire a pour valeur Rm=40.58.

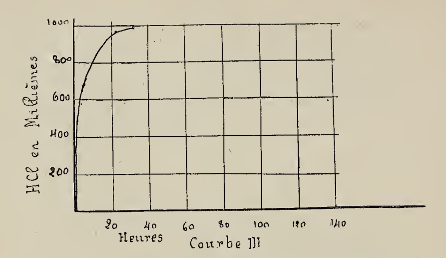
Action de l'acide acétique

Comme dans les opérations précédentes, on prend :

Dérivé monochloré (1/2 molécule)............... 70 gr. 25
Acide acétique purifié (1 molécule)............ 60 gr.
Anhydride acétique............................ 5 gr.

Je chauffe à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Les résultats des dosages volumétriques d'acide chlorhydrique sont consignés dans le tableau suivant :

TEMPS	TOTAL DES HEURES	H Cl EN MILLIÈMES	PAR MOLÉCULES	
			DANS LE DOSAGE	AU TOTAL
1/2		88	176	
1/2	1	65	130	306
1/2		51	102	408
1/2	2	38	76	484
2	4	78.5	157	641
1	5	20.5	41	682
1	6	18	36	718
1	7	16	32	750
1	8	14	28	778
14 1/2	22 1/4	98	196	974
3	25 1/4	3	6	980
2	27 1/4	1	2	982
4	31 1/4	6 5	13	995
1 1/2	32 3/4	1.5	3	998



Il n'a pas été nécessaire d'ajouter d'activant pour effectuer rapidement cette opération qui s'est poursuivie très régulièrement. La moitié du produit chloré a été transformée en 2 heures 1/4 environ, les 75 centièmes en 7 heures, et la totalité en 32 heures 3/4.

EXAMEN DES PRODUITS DE LA RÉACTION

Le liquide est très coloré. Je rectifie dans le vide. L'acide acétique qui n'a pas réagi passe entre 35°-38° sous 23 millimètres. De 119° à 121°, je recueille la presque totalité du produit. Dans le ballon, reste un corps visqueux doué d'une jolie fluorescence violette.

Le liquide précédent est rectifié; j'obtiens 60 grammes de produit, bouillant à 119° sous 23 millimètres. Théoriquement j'aurais dû obtenir 82 grammes d'acétate, le rendement de cette opération est donc de 73 %.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

Substance = 0,2032.
CO^2 = 0.5431.
H^2O = 0.1353.

D'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2$
C =	72,91	73,17
H =	7,40	7,31

Ce corps peut être représenté par le schéma suivant :

```
            C—CH³
          /    \
       HC        CH
        ||        |
       HC        CH          O
          \    //            ||
            C—CH²—O—C—CH³
```

Il a pour densité à 17° : 1,037.

Son indice de réfraction mesuré à l'aide de l'appareil de Pulfrich et à la température de 17°, est de $N_D^{17} = 1,5064$.

Sa réfraction moléculaire expérimentale est Rm = 47. Calculée, elle est de Rm = 46,71.

Ce corps a été obtenu par Thiele et Balborn (1) par l'action du chlorure d'étain à chaud sur le dérivé dibromé symétrique du paraxylène, en milieu acétique. Ils ont trouvé pour point d'ébullition : 227°.

ALCOOL PARATOLUYLIQUE

4. Oxyméthyl. - 1. Méthylbenzène

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3\ (1) \\ CH^2OH\ (4) \end{matrix} \qquad PM = 122$$

L'éther acétique précédent, traité par la potasse alcoolique, fournit l'alcool correspondant qui, après cristallisation dans le chloroforme, fond à 59°.

Il est soluble dans l'eau chaude, très peu dans l'eau froide. Il est très soluble dans le benzène, le chloroforme, l'alcool et l'éther ordinaire.

(1) Thiele et Balborn Ber. t. XXXVII, p. 1466.

Cannizzaro (1) a obtenu le même alcool, fondant à 58°5-59°5 en traitant par la potasse alcoolique l'aldéhyde paratoluylique.

Mettler (2), par la réduction électrolytique en solution alcoolique sulfurique, de l'acide correspondant, obtient l'alcool paratoluylique fondant à 56°.

COMPARAISON ENTRE LES DÉRIVÉS MONOCHLORÉS DES XYLÈNES

De l'étude précédente, il semble résulter que le chlore n'est pas fixé sur les chaînes des diméthylbenzènes avec la même stabilité. Le métaxylène retient l'atome de chlore qui s'est substitué à un atome d'hydrogène d'une de ses chaînes latérales avec une énergie telle qu'il a fallu employer un activant pour faciliter le départ de ce chlore sous l'action de l'acide acétique. Malgré la présence de chlorure de cobalt, l'action n'a été relativement terminée qu'au bout de 44 heures 1/2, alors que sur le paraxylène monochloré l'action de l'acide acétique sans activant a été complète au bout de 32 heures.

Le tableau suivant permet d'établir facilement la comparaison entre les trois opérations effectuées.

DÉRIVÉS MONOCHLORÉS	PROPORTION DE PRODUIT TRANSFORMÉ		
	50 0/0	75 0/0	100 0/0
Ortho..........	12 heures	35 heures	118 h. 30
Meta (avec activant)..	4 »	8 »	44 h. 30
Para..........	2 »	7 »	32 h.

Nous avons donc par ordre de mobilité de l'atome de chlore des dérivés monochlorés, le classement suivant :

Paraxylène. — Orthoxylène. — Métaxylène.

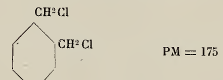
(1) Cannizzaro. Lieb. Ann. t. CXXIV, p. 255.
(2) Mettler. Ber. t. XXXIX, p. 2928.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES DÉRIVÉS DICHLORÉS

1°. — Dérivé dichloré de l'orthoxylène

1-2. *Di-(chlorméthyl)-benzène*



Ce dérivé dichloré a été préparé par Hessert (1) en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans l'alcool orthophtalique. MM. Colson et Gautier (2), par leur procédé de chloruration déjà décrit, préparent un dérivé dichloré fondant à 54°8. Radziewanowski et Schramm (3) l'obtiennent par la chloruration de l'orthoxylène à la lumière solaire.

Je le retire du résidu de la portion qui m'a donné le dérivé monochloré, et de la portion supérieure passant de 132° à 152° sous 23 millimètres. Ces deux parties sont cristallisées. J'essore séparément et je purifie par cristallisation dans le chloroforme. Il se sépare de très gros cristaux fondant à 54°-54°5, qui ont donné pour le dosage du chlore les résultats suivants :

Substance = 0.4845.
AgCl = 0.7936.

(1) Hessert Ber. t. XII, p. 648.
(2) Colson et Gautier Ann. de Phys. et Ch., 6e série, t. VI, p 109.
(3) Radziewanowski et Schramm. Cent. Bl. 1898, t. 1, p. 1019.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^8H^8Cl^2$
Cl	40,50	40,57

L'action de l'acide acétique sur ce dérivé va nous montrer que nous sommes en présence d'un produit chloré dans les chaînes et symétrique.

Action de l'acide acétique

Ce dérivé chloré peut être représenté par les deux formules suivantes :

$$C^6H^4 < {CH^3{}_1 \atop CHCl^2{}_2} \qquad \text{Dissymétrique}$$

$$C^6H^4 < {CH^2Cl_1 \atop CH^2Cl_2} \qquad \text{symétrique}$$

Dans le premier cas, d'après les recherches de M. Béhal (1), nous devons avoir la réaction suivante, avec l'acide acétique :

$$C^6H^4 < {CHCl^2 \atop CH^3} + 2CH^3COOH = CH^3-C^6H^4-CHO + {CH^3CO \atop CH^3CO} > O + 2HCl$$

deux molécules d'acide acétique réagissent sur le dérivé dichloré dissymétrique en donnant naissance, avec dégagement d'acide chlorhydrique, à de l'aldéhyde orthométhylbenzoïque et à de l'anhydride acétique.

Dans le cas du dérivé symétrique, nous avons une réaction dont l'équation peut être représentée de la façon suivante :

$$C^6H^4 < {CH^2Cl \atop CH^2Cl} + 2CH^3COOH = C^6H^4 < {CH^2OCOCH^3 \atop CH^2OCOCH^3} + 2HCl$$

c'est-à-dire obtention du diéther acétique du glycol orthophtalique.

De toute façon, il faut 2 molécules d'acide acétique pour une molécule de dérivé dichloré.

(1) Béhal. C. R. t. CXLVIII, p. 179.

Pour effectuer cette réaction, on met une quantité d'acide acétique double de celle indiquée par la théorie.

On prend :

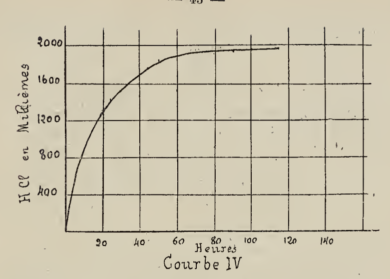
Dérivé dichloré (1/2 molécule)........ 87 gr. 50
Acide acétique purifié (2 molécules)... 120 gr.
Anhydride acétique.................. 5 cc.

L'acide acétique à l'ébullition n'a qu'une faible action sur ce dérivé dichloré. Après 1 heure 1/2 il ne s'est dégagé que 20 millièmes de molécule d'acide chlorhydrique sur 2000 que doit donner la réaction. Soit un centième de produit transformé.

A ce moment, j'introduis dans le ballon 0 gr. 50 de chlorure de cobalt pour activer la réaction. Le liquide se colore en bleu violacé foncé.

Les résultats des titrages volumétriques d'acide chlorhydrique sont consignés dans le tableau suivant :

TEMPS	TOTAL DES HEURES	H Cl EN MILLIÈMES	PAR MOLÉCULE	
			DANS LE DOSAGE	AU TOTAL
1		5	10	
1/2	1 1/2	5	10	20
1/2	2	23	46	66
1/2	2 1/2	23	46	112
1/2	3	23	44	156
16 1/2	19 1/2	538	1076	1232
1 1/2	21	30	60	1292
4	25	69	138	1430
2	27	30	60	1490
16 1/2	43 1/2	144	288	1778
6 1/2	50	29	58	1836
18 1/2	68 1/2	40	80	1916
21 1/2	90	18	36	1952
5	95	1	3.6	1955.6
4	99	1	2.2	1957.8
15	114	1	4.6	1962.4



Courbe IV

Après l'addition de chlorure de cobalt, l'action devient plus vive et se poursuit régulièrement. Par interpolation, on remarque que la moitié du produit a été transformée en 13 heures, et les 75 centièmes au bout de 28 heures. La transformation complète a été obtenue après 144 heures d'ébullition.

EXAMEN DES PRODUITS DE LA RÉACTION

Le liquide brun noir du ballon est distillé dans le vide au bain d'huile. On recueille d'abord de 35° à 45° sous 23 millimètres, l'acide acétique; puis de 179° à 180°, la majeure partie du liquide. Une nouvelle rectification ne change pas le point d'ébullition : 179° sous 24 millimètres. Par refroidissement, ce liquide se prend en masse. Après cristallisation dans le chloroforme, les cristaux fondent à 37°.

Le rendement est 95 % du rendement théorique.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

Substance = 0.2036.
CO^2 = 0.4837.
H^2O = 0.1221.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{14}O^4$
C	64,79	64,86
H	6,66	6,30

c'est-à-dire que nous sommes en présence de l'éther diacétique du glycol orthophalique que l'on représente par le schéma suivant :

C — CH² — O — C — CH³
O
HC C — CH² — O — C — CH³
O
HC CH
C
H

Cette action permet donc d'affirmer que le dérivé chloré que j'ai obtenu est symétrique.

Les cristaux volumineux sont doués d'une odeur agréable. Ils sont solubles dans les solvants organiques sauf l'éther de pétrole.

Hessert (1) a préparé ce diéther sel en faisant agir le chlorure d'acétyle sur l'alcool phtalique à chaud. Il a trouvé comme point de fusion 37°.

ALCOOL ORTHOPHTALIQUE

1-2. *Di-(oxyméthyl)-benzène*

CH²OH
CH²OH

PM = 138

La saponification de l'éther diacétique conduit à l'alcool orthophtalique correspondant. Cet alcool a déjà été préparé

(1) Hessert. Ber. t. XII, p. 646.

par Hessert (1) en faisant réagir l'amalgame de sodium sur une solution acétique chaude de chlorure de phtalyle

$$C^6H^4 \genfrac{}{}{0pt}{}{CCl^2}{CO} > O$$

Baeyer et Perkin (2) l'obtiennent par le chauffage de l'éther bromhydrique correspondant, avec une solution de carbonate de soude; les cristaux venant de l'éther fondent à 63°-64°. M. Colson (3), par une ébullition de 8 à 10 heures du dérivé dichloré avec une solution de potasse, a obtenu le même corps fondant à 62°5 après cristallisation dans l'eau.

La saponification est effectuée en prenant 9 gr. de potasse dissoute dans 100 grammes d'alcool à 95° et 15 grammes de diacétate. On chauffe cinq minutes dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et on chasse l'excès d'alcool ordinaire par distillation. On verse dans l'eau distillée et on épuise à l'éther. L'éther séché est évaporé, et le résidu est rectifié dans le vide. Après refroidissement, on obtient des cristaux que l'on purifie par cristallisation dans le benzène additionné de son poids d'éther de pétrole. Les petits cristaux blancs obtenus après essorage, fondent à 63°-64°.

Cet alcool est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Il est moins facilement soluble dans le benzène, et est presque insoluble dans l'éther de pétrole.

Action de l'acide bromhydrique sur le diacétate de l'alcool orthophtalique

Jusqu'ici je suis parti d'un dérivé halogène alcoolique cyclique que j'ai fait réagir sur l'acide acétique. Cette réaction a donné naissance à l'hydracide correspondant à l'halogène

(1) Hessert. loc. cit.
(2) Bœyer et Perkin Ber. t. XVII, p. 124.
(3) Colson. Ann. Phys. et Ch., 6e série, t. VI, p. 106.

et à l'éther sel du radical cyclique, c'est-à-dire à l'acide chlorhydrique et l'éther acétique xylénique. La réaction est réversible : les éthers sels sont décomposés par l'acide bromhydrique pour donner naissance d'une part à un dérivé bromé alcoolique du xylène, et d'autre part à l'acide organique. Mais tandis que la première réaction est lente, on peut effectuer la seconde opération beaucoup plus rapidement.

Dans le but de montrer cette réaction, j'ai fait réagir l'acide bromhydrique sur l'éther diacétique du glycol orthophtalique.

On peut représenter l'équation de la réaction de la façon suivante :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2-O-CO-CH^3 \\ CH^2-O-CO-CH^3 \end{matrix} + 2HBr = C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2Br \\ CH^2Br \end{matrix} + 2CH^3CO^2H$$

On prend 55 grammes de diacétate (1/4 de molécule) que l'on fait fondre au bain-marie et on fait passer un courant d'acide bromhydrique produit par l'action du brome sur la naphtaline, et débarrassé du brome par son passage sur le phosphore rouge.

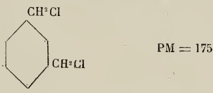
L'augmentation de poids du récipient contenant le diacétate doit être d'environ 40 grammes (1/2 molécule d'acide bromhydrique). La température initiale, de 34°, monte rapidement à 51° puis 65°. Au bout de 2 heures 30 minutes, le ballon a augmenté de 39 grammes. On arrête l'opération. On lave le produit pulvérisé à l'eau distillée pour enlever l'acide acétique formé. On essore et on lave avec une solution de 10 % de bicarbonate de potassium, puis avec de l'eau distillée jusqu'à réaction neutre des eaux de lavage. Le produit obtenu après cristallisation dans le chloroforme, fond à 94°5-95°.

Il avait déjà été préparé, fondant au même point, par

Radziszewski et Wispeck (1), par Schramm (2), par Perkin (3). Hanshofer (4) a déterminé son système cristallin.

2°. — Dérivé dichloré du métaxylène

1-3. *Di-(chlorméthyl)-benzène*



PM = 175

Colson et Gautier (5) l'ont obtenu soit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le glycol correspondant, soit (6) par leur procédé de chloruration au pentachlorure de phosphore, et ont indiqué comme point de fusion 34°2. Radziewanowski et Schramm (7) l'ont isolé du mélange de corps chlorés formés par l'action du chlore sur le métaxylène à la lumière solaire.

Je l'ai isolé du liquide passant de 110° à 129° sous 14 millimètres et venant de la chloruration du métaxylène. Cette portion cristallise par refroidissement dans le chlorure de méthyle. On essore rapidement ces cristaux à la trompe sur un entonnoir refrigéré par du chlorure de méthyle. Les cristaux très petits que l'on obtient fondent à 34° et sont solubles dans tous les solvants organiques; à l'analyse ils donnent les résultats suivants :

Dosage du chlore :

Substance = 0.2847.

AgCl = 0.4656.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^8H^8Cl^2$
Cl	40,51	40,57

(1) Radziszewski et Wispeck. Ber. t. XVIII, p. 1281.
(2) Schramm. Ber. t. XVIII, p. 1279.
(3) Perkin. Bull. Soc. Ch. t. LIII, p. 15.
(4) Hanshofer. Jour. f. prak. ch. 1884, p. 582.
(5) Colson-Gautier. Ann. Chim. et Phy., 6e série, t. VI. p. 113.
(6) Colson-Gautier. Ann. Chim. et Phy., t. XI, p. 23.
(7) Radziewanowski et Schramm. Central Blatt, 1898, t. I, p. 1019.

L'action de l'acide acétique va nous démontrer que nous sommes en présence d'un dérivé dichloré symétrique.

Action de l'acide acétique

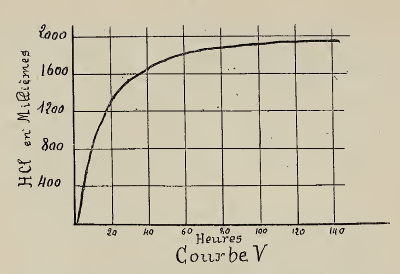
On prend, comme précédemment :

Dérivé dichloré (1/2 molécule)........ 87 gr. 50
Acide acétique (2 molécules)......... 120 gr.
Anhydride acétique.................. 5 gr.

Après une heure d'ébullition, il y a 2 millièmes de molécule d'acide chlorhydrique dégagé sur 2.000 que doit donner la réaction. On ajoute donc comme activant 0 gr. 50 de chlorure de cobalt.

Les résultats des titrages sont consignés dans le tableau suivant :

TEMPS	TOTAL des heures	H Cl en millièmes	PAR MOLÉCULE dans le dosage	au total
1		1	2	
1/2	1 1/2	22	44	46
1 1/2	3	76	152	198
1	4	44	88	286
1	5	39	78	364
1	6	42	84	448
1	7	41	82	530
1	8	40	80	610
14 1/2	22 1/2	383	766	1376
1	23 1/2	18	36	1412
1	24 1/2	11.5	23	1435
1	25 1/2	11	22	1457
2	27 1/2	20	40	1497
1	28 1/2	10	20	1517
1	29 1/2	11	22	1539
2 1/2	32	17	34	1573
15	47	78.5	156	1729
2	49	6.6	13	1742
3	52	7	15 2	1757.2
3 1/2	55 1/2	12	24	1781.2
14 1/2	70	30	60	1841.2
2 1/2	72 1/2	8	16	1857.2
23	95 1/2	20	40	1897.2
7 1/2	103	3.1	62.	1903.4
15	118	7	14	1919.4
26	144	9	18	1935.4
23	167	5	10	1945.4
9	176	2.3	4.6	1950
15	191	3	6	1956



Courbe V

L'acide acétique seul n'a qu'une faible action sur ce dérivé du métaxylène. L'addition d'une activant est nécessaire, néanmoins il faut 190 heures environ d'ébullition pour en obtenir la décomposition presque totale. La moitié du produit est transformée en 14 heures, lès 75 centièmes en 20 heures.

EXAMEN DES PRODUITS DE LA RÉACTION

Le contenu du ballon est distillé dans le vide au bain d'huile. L'acide acétique qui n'a pas réagi passe d'abord. Puis, à 180°-181° sous 19 millimètres, on obtient 80 grammes de produit liquide. La théorie exigeant 111 grammes de diacétate, le rendement de cette opération est donc de 72 %.

La rectification ne change pas le point d'ébullition de ce liquide, qui donne à l'analyse les résultats suivants :

Substance = 0.2540.
CO^2 = 0.6036.
H^2O = 0.1463.

D'où en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{14}O^4$
C	64,81	64,86
H	6,4	6,30

La composition centésimale répond à la formule du diacétate de glycol métaxylénique, que l'on peut représenter par le schéma suivant :

$$C_6H_4(CH_2-O-CO-CH_3)_2$$

Ce liquide possède une odeur faible. Sa densité est à 24° : $D_{24} = 1,135$. Son indice de réfraction, mesuré à l'aide de l'appareil de Pulfrich et par rapport à la raie D du sodium, est à la même température de $N_D^{24} = 1,50420$.

Sa réfraction moléculaire expérimentale calculée en appliquant la formule de Lorenz et Lorentz

$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 57.93. \text{ Théorie } R_m = 57.78.$$

La saponification de ce diéther conduit au glycol métaphtalique.

GLYCOL MÉTAPHTALIQUE

1-3. *Di-(oxyméthyl)-benzène*

$$C_6H_4(CH_2OH)_2 \qquad PM = 138$$

On opère la saponification dans les mêmes conditions que pour la saponification du diéther du glycol orthophtalique. On obtient un corps cristallisant dans l'alcool et fondant à

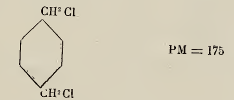
57°. Il est soluble dans tous les liquides organiques usuels, sauf dans l'éther de pétrole où il est très peu soluble.

D'après M. Colson (1) qui a obtenu ce glycol en traitant le bibromure correspondant par l'eau additionnée de carbonate de potasse, ce corps fondrait à 46°-47°. Tandis que d'après Carl-Mettler (2) ce corps venant de la réduction électrolytique de l'acide isophtalique, fondrait, après cristallisation dans le benzène, à 57°.

Je confirme donc ce dernier résultat.

3°. — **Dérivé dichloré du paraxylène**

1-4. Di-(chlorméthyl)-benzène



Lauth et Grimaux (3) ont isolé des portions distillant de 230° à 260° du paraxylène chloré, selon leur procédé, des cristaux qui après cristallisation dans l'éther fondaient à 100°, et contenaient 2 atomes de chlore par molécule. Grimaux (4) a trouvé que ce dérivé dichloré était identique au composé chloré qu'il obtint plus tard en distillant le glycol téréphtalique avec de l'acide chlorhydrique. MM. Colson et Gautier (5) obtiennent par leur procédé de chloruration au pentachlorure de phosphore, un dérivé dichloré fondant au même point; enfin Radziewanowski et Schramm (6) isolent

(1) Colson, Ann. de Chim. et Phys., 6e série, tome VI, p. 112.
(2) Carl Mettler. Central Blatt, 1906, t. II, p. 1414.
(3) Lauth et Grimaux. Bull. Soc. Chim., 2e série, t. VII, p. 233.
(4) Grimaux. Leits. f. Ch. 1870, p. 394.
(5) Colson et Gautier. Ann. chim. et Phys.. 6e série, t. XI, p. 22.
(6) Radziewanowski et Schramm, loc. cit.

ce même dérivé du mélange de produits chlorés qu'ils obtiennent par leur procédé à partir du paraxylène.

L'action du chlore sur le paraxylène, dans les conditions indiquées, donne un produit en partie solide que l'on essore au filtre-trompe. Les cristaux sont fortement colorés en brun par des produits de polymérisation et de destruction. On les purifie par un traitement au noir animal dans l'alcool absolu. On prend : dérivé chloré solide, 200 grammes; noir animal, 40 grammes; alcool absolu, 400 grammes. On maintient le tout pendant 5 minutes à l'ébullition, puis on filtre bouillant sur un entonnoir à filtration chaude. Par refroidissement, on obtient de belles paillettes incolores fondant à 99°5-100°.

Le dosage du chlore, dans cette substance, a donné les résultats suivants :

Substance = 0.4221.
AgCl = 0.6922.

Soit en centièmes	Trouvé	Calcul épour $C^8H^8Cl^2$
Cl	40,55	40,57

L'action de l'acide acétique va nous montrer que nous sommes en présence d'un dérivé dichloré symétrique.

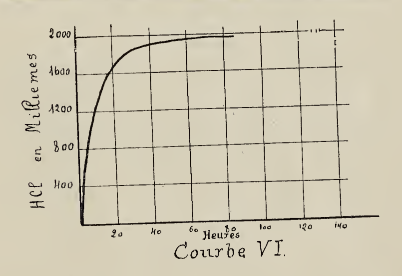
Action de l'acide acétique

On prend :

Dérivé dichloré (1/2 molécule)........	87 gr. 50
Acide acétique purifié (2 molécules)...	120 gr.
Anhydride acétique..................	5 cc.

L'opération donne, par le titrage de l'acide chlorhydrique formé, les résultats suivants :

TEMPS	TOTAL des heures	½H Cl en millièmes	PAR MOLÉCULE dans le dosage	au total
1		7	14	
1/2		41	82	92
1/2	2	47	94	186
1/2		43	86	272
1/2	3	42	84	356
1	4	88	176	532
1	5	66	132	664
1	6	64	128	792
1	7	63	126	918
1	8	56	102	1020
1	9	50	100	1120
1	10	43	86	1206
13 1/2	23 1/2	276	552	1758
3	26 1/2	22	44	1802
3 1/2	30	18	36	1838
3	33 1/2	12	24	1862
14 1/2	48	19	38	1900
3	51	6	12	1912
3	54	5	10	1922
3	57	4	8	1930
15	72	8	16	1946



Courbe VI.

Le dégagement gazeux dans la première heure est très faible, on est alors obligé d'ajouter au contenu du ballon 0 gr. 50 de chlorure de cobalt comme activant. Aussitôt le taux de dégagement d'acide chlorhydrique se relève dans la proportion de 1 à 10 environ. En examinant la courbe par interpolation, on voit que la moitié du produit est transformée au bout de 8 heures d'action, les 75 centièmes en 15 heures. L'action est complète après 72 heures d'ébullition.

EXAMEN DES PRODUITS DE LA RÉACTION

On distille dans le vide, au bain d'huile, l'acide acétique qui n'a pas réagi, il passe vers 40° sous 15 millimètres.

On continue la distillation, le thermomètre montre à 179°, on recueille la presque totalité du contenu du ballon entre 179°-181°. On obtient ainsi 95 grammes de produit se solidifiant complètement au bout d'une heure. Ce corps fond à 50°, mais après purification par cristallisation dans l'alcool, il fond à 51°. Le rendement en diacétate est de 85 %. L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0.2150.
CO^2 = 0.5109.
H^2O = 0.1293.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{14}O^4$
C	64,80	64,86
H	6,67	6,30

c'est le diéther acétique du glycol orthophtalique dont on peut représenter la formule par le schéma suivant :

```
          C — CH²— O — C — CH³
        /   \\              ||
  HC  //      \ CH          O
     ||        |
  HC  \\      / CH
        \   //
          C — CH²— O — C — CH³
                           ||
                           O
```

Grimaux (1) l'avait obtenu en traitant le dérivé dichloré correspondant par l'acétate de potassium et l'alcool à 150°, et avait trouvé comme point de fusion, 47°.

Ce corps possède une odeur agréable moins forte que celle du monoacétate précédemment décrit. Il est soluble dans tous les solvants organiques et peut être obtenu en cristaux mesurant 2 centimètres de longueur.

Produit intermédiaire. — Une autre opération arrêtée après 4 heures de chauffage, m'a permis d'isoler par distillation dans le vide, de 158° à 164° sous 15 millimètres, le corps intermédiaire

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2Cl_1 \\ CH^2OCOCH^3{}_4 \end{matrix}$$

qui est l'acétate du 4. Oxyméthyl -°1. Chlorméthylbenzène.

En effet, le dosage du chlore dans ce corps m'a donné les résultats suivants :

Substance = 0.3828.
AgCl = 0.2644.

Soit en centième	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{11}O^2Cl$
Cl	17,07	17,88

Il a pour densité, à 0° : 1,1879, et à 18° : 1,1739.

Son indice de réfraction est, à 18° : N_D^{18} = 1,52822, ce qui permet de calculer sa réfraction moléculaire que l'on trouve égale à Rm = 52; théorie Rm = 51,66.

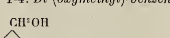
Cette expérience montre que les deux fonctions éther chlorhydrique ne sont pas attaquées simultanément par l'acide acétique, mais successivement.

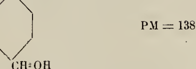
La saponification du diacétate conduit au glycol téréphtalique.

(1) Grimaux. Lieb. Ann. t. CLV. p. 342.

GLYCOL TÉRÉPHTALIQUE

1-4. *Di-(oxyméthyl)-benzène*





On opère, dans les mêmes conditions que précédemment, cette saponification. L'alcool obtenu après cristallisation dans l'éther fond à 112°.

C'est un corps bien cristallisé, possédant une odeur faible, soluble dans tous les solvants organiques et l'eau.

Grimaux (1) obtenait cet alcool en chauffant à 170°-180° l'éther chlorhydrique correspondant avec 30 parties d'eau, et Löw (2) le préparait par l'action d'une solution concentrée de soude sur l'aldéhyde téréphtalique.

D'après ces auteurs, il fond à 112°-113°.

Action de l'acide bromhydrique sur le diacétate du glycol paraphtalique

J'ai répété l'action de l'acide bromhydrique sur le diacétate de paraphtalyle comme je l'avais fait sur le dérivé ortho.

J'opère avec 44 gr. 60 de diacétate dans les mêmes conditions que précédemment. On ne peut pas pousser la réaction aussi loin qu'avec l'orthoxylène, car le produit se prend, au bout de peu de temps, en une masse qui ne se liquéfie pas au bain-marie bouillant. Au lieu d'atteindre une augmentation de poids de 32 gr. 40, calculée selon la théorie, on est obligé de s'arrêter après une augmentation de 22 grammes.

(1) Grimaux. Lieb. Ann., t. CLV, p. 342.
(2) Löw. Lieb. Ann. t. CCXXXI, p. 374.

Le produit est essoré, lavé au bicarbonate de potassium à 10 % et à l'eau distillée. Les eaux de lavage contiennent une petite quantité de corps huileux.

Le dérivé bromé obtenu est purifié par cristallisation dans huit fois son poids d'alcool absolu. Les cristaux obtenus fondent à 143° ; c'est le point de fusion trouvé par les auteurs qui l'ont déjà préparé. Grimaux (1), Radziszewski et Wispeck (2); par Colson (3) et par Löw (4).

C'est un corps facilement soluble dans le chloroforme, l'éther, le benzène, un peu moins dans l'alcool.

Le corps huileux, mélangé aux eaux de lavage, est décanté, lavé à l'eau distillée, puis séché sur le sulfate de sodium anhydre. Rectifié dans le vide, on recueille une importante portion entre 169°-171° sous 16 millimètres, qui cristallise dans un mélange réfrigérant. On essore rapidement pour recueillir des cristaux qui fondent à +15° (température prise à l'aide d'un thermomètre plongeant dans la masse).

Le dosage du brome dans ce corps a donné les résultats suivants :

Substance = 0.3857.
AgBr = 0.2989.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{11}O^{2}Br$
Br	32,97	32,92

On peut représenter ce corps par le schéma suivant :

$CH^{2}Br$

$CH^{2}OCOCH^{3}$

c'est l'acétate du 4. Oxyméthyl. - 1. Bromeméthylbenzène.

(1) Grimaux. Zeits. f. Ch. 1870, p. 394.
(2) Radziszewski, Wispeck, Ber. t. XV, p. 1744, t. XVIII, p. 1280.
(3) Colson. Bull. Soc. Ch. t. XLVI, p. 2,
(4) Löw. Ber. t. XVIII, p. 2072.

Sa présence nous montre que l'action de l'acide bromhydrique sur le diacétate se fait en 2 phases que l'on peut représenter par les équations suivantes :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2OCOCH^3 \\ CH^2OCOCH^3 \end{matrix} + HBr = C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2Br \\ CH^2OCOCH^3 \end{matrix} + CH^3COOH$$

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2Br \\ CH^2OCOCH^3 \end{matrix} + HBr = C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2Br \\ CH^2Br \end{matrix} + CH^3COOH$$

COMPARAISON ENTRE LES DÉRIVÉS DICHLORÉS DES XYLÈNES

L'action de l'acide acétique sur les dérivés dichlorés symétriques des trois xylènes, ortho, méta, et para, s'est montrée moins vive que sur les dérivés monochlorés. J'ai été obligé d'ajouter un activant dans chacune des trois opérations.

Pour comparer entre elles ces trois séries d'expériences, nous pouvons faire le tableau récapitulatif suivant :

DÉRIVÉS DICHLORÉS	PROPORTION DE CHLORE ÉLIMINÉ		
	50 0/0	75 0/0	100 0/0
Ortho (avec activant)	13 heures	28 heures	144 heures
Meta »	14 »	28 »	191 »
Para »	8 »	15 »	72 »

Le classement par ordre de mobilité des 2 atomes de chlore fixé symétriquement dans les chaînes des xylènes est donc le suivant : *Para, Ortho, Méta;* et on voit qu'il est le même que pour les dérivés monochlorés.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES DÉRIVÉS TRICHLORÉS

1°. — Dérivé trichloré de l'orthoxylène

1. *Chlorméthyl.* - 2. *Dichlorméthylbenzène*

CH^2Cl

$CH\,Cl^2$

PM = 209.5

Le dérivé dichloré symétrique précédemment obtenu étant chloré dans les conditions déjà indiquées, donne un mélange de dérivés tri et tétrachlorés contenant une petite proportion de dérivé dichloré.

Le fractionnement de ce mélange dans le vide donne une première portion entre 133°-136° sous 13 millimètres, contenant du dérivé dichloré qui cristallise au bout d'une semaine. Une deuxième portion, passant de 136° à 139° sous 13 millimètres, renferme en majeure partie le dérivé trichloré. On le sépare par une série de rectifications dans le vide. On obtient un liquide bouillant de 139° à 140° sous 17 millimètres, restant fluide à — 21°. L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0.3264.
AgCl = 0.6693.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^8H^7Cl^3$
Cl	50,7	50,8

Ce dérivé a pour densité, à 19° : 1,370. Son indice de

réfraction, mesuré à l'aide de l'appareil de Pulfrich et par rapport à la raie D du sodium, est, à 19° de $N_D^{19} = 1,576884$. Sa réfraction moléculaire expérimentale est Rm = 50,66. Sa réfraction moléculaire théorique étant 50,68.

Action de l'acide acétique

Ce dérivé, étant le résultat de la chloruration du dérivé dichloré symétrique, ne peut avoir que la formule suivante :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH\,Cl^2 \end{matrix}$$

Dès lors, par l'action de l'acide acétique, le carbone possédant les 2 atomes de chlore va s'unir à un atome d'oxygène divalent et donner une fonction aldéhydique, tandis que sur l'autre carbone monosubstitué un reste acétyl va se fixer, créant ainsi une fonction éther acétique.

L'équation de la réaction peut s'écrire :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CHCl^2 \\ CH^2Cl \end{matrix} + 3\,CH^3COOH = C^6H^4 < \begin{matrix} CHO \\ CH^2\,O\,\underset{\underset{O}{\|}}{C}\,CH^3 \end{matrix} + 3HCl + (CH^3CO)^2O$$

Nous voyons ainsi que les trois atomes de chlore s'éliminent sous forme d'acide chlorhydrique, après union aux trois atomes d'hydrogène acide de trois molécules d'acide acétique.

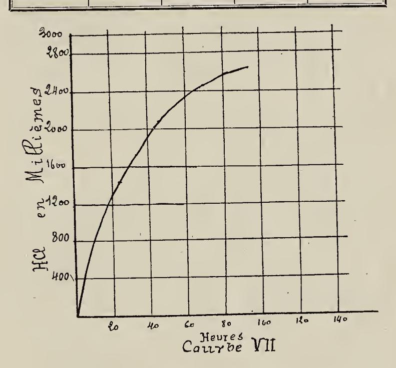
Je mets en présence de ce dérivé trichloré une quantité d'acide acétique double de la quantité théorique.

Je prends :

Dérivé trichloré (1/3 molécule)	70 gr.
Acide acétique crist. (2 molécules)	120 gr.
Anhydride acétique	5 cc.

et j'opère comme précédemment. Les résultats des dosages de l'acide chlorhydrique formé sont consignés dans le tableau suivant :

TEMPS	TOTAL des heures	H Cl en millièmes	PAR MOLÉCULE dans le dosags	au total
1		30	90	
1	2	15	45	135
1	3	28	74	209
20	23	400	1200	1409
23	46	222	666	2075
24	70	115	345	2420
24	94	63	189	2609



Courbe VII

Après cinq minutes d'ébullition, le liquide s'est teinté légèrement en vert jaunâtre, mais après trois heures, il est complètement noir. Je remarque que les gouttelettes projetées par le liquide bouillant se concrètent sur les parois du ballon. Le contenu du ballon devient de plus en plus

visqueux. Après 94 heures d'ébullition, alors qu'il n'y a que les 13/15 de l'acide chlorhydrique dégagé, je suis obligé d'arrêter l'opération.

L'examen de la courbe montre par interpolation que la moitié du produit a été transformée en 25 heures, et les 75 centièmes en 57 heures.

EXAMEN DES PRODUITS DE LA RÉACTION

Je chasse l'acide acétique et l'anhydride acétique formé, par distillation dans le vide. Puis, entre 145°-152° sous 20 millimètres, je recueille une petite quantité de produit. J'isole, entre 152°-160°, un produit très visqueux. A ce moment, la distillation s'arrête, le résidu est complètement polymérisé.

Les deux portions précédentes contiennent du chlore et sont en trop petite quantité pour permettre des dosages précis. Le résidu recolore le réactif de Schiff.

Je recommence donc l'opération en ajoutant un tiers d'acide acétique aux quantités précédentes.

J'évite ainsi la polymérisation intense du produit observé dès le début, néanmoins j'arrête l'opération quand il ne s'est dégagé que les deux tiers de l'acide chlorhydrique total.

La distillation fractionnée donne des portions plus abondantes. La première bout de 144° à 153° sous 22 millimètres; la seconde de 153° à 160°.

Elles sont rectifiées et j'obtiens finalement quatre portions bouillant sous 15 millimètres, entre les limites suivantes :

128°-132°; 132°-136°; 136°-140° et 140°-150°

elles contiennent toutes du chlore; aucune ne recolore la fuschine décolorée par l'anhydride sulfureux.

Les dosages de chlore effectués dans ces différents liquides m'ont donné les résultats suivants :

Portion 128°-132° :

Substance = 0.2071.
AgCl = 0.3100.

Soit en centièmes : Cl = 37,00.

Portion 132°-136° :

Substance = 0.5509.
AgCl = 0.8706.

Soit en centièmes : Cl = 39,07.

Portion 136°-140° :

Substance = 0.5136.
AgCl = 0.8127.

Soit en centièmes : Cl = 39,1

Portion 140°-145° :

Substance = 0.3612.
AgCl = 0.4481.

Soit en centièmes : Cl = 30,6

Parmi les corps chlorés que l'on peut retrouver dans les produits de la réaction, nous avons d'abord : $C^8H^7Cl^2$-$OCOCH^3$. dont le pourcentage de chlore est calculé égal à 30,47; puis C^8H^7Cl-$(OCOCH^3)^2$, qui contient 13,84 % de chlore.

Nous voyons donc que la portion 140°-145°, dont le pourcentage en chlore est de 30,6, renferme une forte proportion du dérivé contenant deux atomes de chlore. Ce corps peut avoir soit l'une, soit l'autre des formules suivantes :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH < \begin{matrix} Cl \\ OCOCH^3 \end{matrix} \end{matrix} \qquad\qquad C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2OCOCH^3 \\ CHCl^2 \end{matrix}$$

La quantité minime de produit obtenu, ne me permet pas de faire une combustion.

Les trois premières portions contenant une proportion

de chlore plus élevée, renferment le dérivé trichloré qui n'a pas réagi accompagné d'autres produits.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \end{matrix}$$

Dans cette opération, je n'ai pu isoler aucun corps à fonction aldéhyde, comme me le faisait prévoir la constitution du dérivé trichloré.

Il est évident qu'une forte proportion de ce dérivé a été complètement privée de son chlore par l'acide acétique, le dégagement d'acide chlorhydrique ayant été les 2/3 de la théorie, et une quantité assez forte de dérivé trichloré n'ayant pas été attaqué.

On est donc amené à conclure que le produit aldéhydique se forme dès le début de l'action, et se polymérise sous l'influence de la chaleur peu de temps après sa formation.

La distillation fractionnée ne donne que les dérivés chlorés plus stables; seul, le résidu de cette distillation recolore le réactif de Schiff, indice de la présence de produits aldéhydiques.

2°. — **Dérivé trichloré du métaxylène**

1\. *Chlorméthyl.* - 3. *Dichlorméthylbenzène*

CH^2Cl

CH^2Cl PM = 209.5

La chloruration du dérivé dichloré symétrique du métaxylène donne un mélange de produits contenant 2, 3 et 4 atomes de chlore par molécule. Le fractionnement de ce mélange fournit une portion bouillant de 145° à 150° sous 12

millimètres, qui a donné pour le dosage de chlore les résultats suivants :

Substance = 0.5452.
AgCl = 1.1175.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé
Cl	50,6	50,8

C'est un corps liquide, incolore quand il vient d'être rectifié, mais se teintant en jaune clair à la longue. Il est doué d'une odeur légèrement piquante. Sa densité à 16°, est : 1,356, et à 0° : =1,385.

Son indice de réfraction, par rapport à la raie D du spectre, est $N_D^{16} = 1,57613$. Sa réfraction moléculaire expérimentale est Rm=51.

Théorie : Rm=50,68.

Action de l'acide acétique

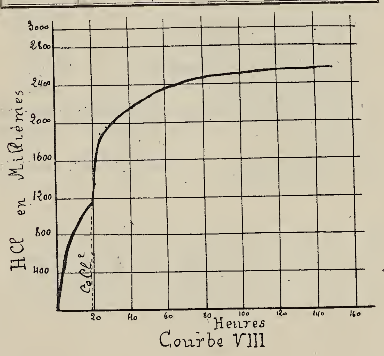
Comme précédemment, je prends :

Dérivé trichloré (1/2 molécule)........	104 gr.
Acide acétique crist. (3 molécules).....	180 gr.
Anhydride acétique..................	5 cc.

L'action n'étant pas suffisamment vive, j'ajoute 0 gr. 50 de chlorure de cobalt, au bout de 19 heures 30 minutes d'ébullition.

Les résultats des titrages volumétriques sont consignés dans le tableau suivant :

TEMPS	TOTAL des heures.	H Cl en millièmes	PAR MOLÉCULE	
			dans le dosage	au total
1/2		33	66	
1/2	1	37	74	140
1	2	65	130	270
1	3	43	86	356
1	4	41	82	438
13	17	328	656	1094
2 1/2	19 1/2	48.5	97	1191
1	20 1/2	91.5	183	1374
2	22 1/2	144	288	1662
2	24 1/2	74	148	1810
3 1/2	28	66	132	1942
13	41	110	220	2162
3	44	44	88	2250
8	52	30	60	2310
8	60	28	56	2366
16	76	35	70	243[illegible]
32	108	40	80	2516
40	148	35	70	2586
24	172	10	20	2608



Courbe VIII

On peut remarquer, par l'examen de la courbe, que l'addition de chlorure de cobalt active notablement l'action de l'acide acétique. La durée d'ébullition a été ainsi diminuée. Je n'ai pas poursuivi l'action au delà de la transformation des 13/15 du produit, le contenu du ballon ayant déjà une forte consistance visqueuse.

EXAMEN DES PRODUITS DE LA RÉACTION

On chasse par distillation dans le vide, au bain d'huile, le mélange d'acide acétique et d'anhydride acétique.

Le résidu de la distillation recolore le réactif de Schiff. Dans le but d'isoler le produit aldéhydique ainsi décélé, j'ajoute à une petite portion de ce liquide du bisulfite de soude. Après une vigoureuse agitation, il y a une légère élévation de température; au bout de deux jours il ne s'est formé aucun produit cristallisé. Dès lors, je rectifie ce liquide dans le vide. Il passe d'abord des traces d'anhydride acétique. Puis de 155° à 160° sous 10 millimètres, je recueille quelques gouttes de liquide contenant du chlore. De 160° à 175°, je reçois 20 grammes de produit que je rectifie à nouveau. J'obtiens 8 grammes de liquide distillant de 170° à 174° sous 12 millimètres.

Les résidus sont assez importants, 70 grammes environ.

Le corps rectifié, 170°-174° sous 12 millimètres, ne contient pas de chlore et donne à l'analyse les résultats suivants :

Substance = 0.4513.
H^2O = 0.2306.
CO^2 = 1.0038.

Soit en centièmes	Trouvé
C =	60,66
H =	5,16

De tous les corps pouvant se former dans l'action de l'acide acétique sur le dérivé trichloré, le dérivé acétylé sui-

vant donne un pourcentage très voisin de celui trouvé dans cette combustion:

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2OCOCH^3 \\ CH < \begin{matrix} OCOCH^3 \\ OCOCH^3 \end{matrix} \end{matrix}$$

Calculé C = 60
Pour 100 H = 5,71

Ce corps est instable, il se dissocie à la longue en anhydride acétique et éther acétique de l'alcool aldéhyde métaphtalique. Quand on le distille, il passe toujours, quoiqu'on fasse, une petite proportion d'anhydride acétique. C'est cette instabilité relative qui, démasquant la fonction aldéhyde, explique son action sur le réactif de Schiff.

Sa densité à 21° est de 1,180. Son indice de réfraction mesuré à la même température, à l'aide de l'appareil de Pulfrich, est $N_D^{12} = 1,49884$.

Sa réfraction moléculaire expérimentale est Rm = 69,60. Calculé, elle est de : Rm = 68,86.

ÉTHER ACÉTIQUE DE L'ALCOOL ALDÉHYDE MÉTAPHTALIQUE

CH^2OCOCH^3

CHO

PM = 178

J'ai traité 6 grammes de dérivé triacétylé précédent par un grand excès d'eau à l'ébullition pendant deux heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux.

Le liquide refroidi est épuisé à l'éther. L'éther séché sur le sulfate de sodium anhydre, laisse après évaporation un liquide que je rectifie. Je recueille environ 2 grammes de produit entre 164°-165° sous 15 millimètres. Ce corps possède une odeur mixte d'éther acétique et d'aldéhyde benzoïque. Il ne cristallise pas quand on le refroidit dans le chlorure de méthyle.

Sa densité à 20°, est de 1,183. Son indice de réfraction mesuré à la même température est de N_D^{20} = 1,53656. Sa réfraction moléculaire expérimentale est de Rm=46,92. Thérie Rm=46,89.

L'analyse a donné les résultats suivants :

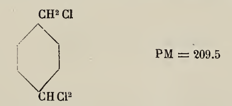
Substance = 0.2012.
CO^2 = 0.4950.
H^2O = 0,1044.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^3$
C	67,10	67,11
H	5,71	5,61

La faible quantité de produit obtenu ne m'a pas permis de pousser plus loin son étude, mais j'ai préparé sa sémicarbazone, qui, après cristallisation dans le benzène, fond à 167°5.

3°. — Dérivé trichloré du paraxylène

1. Chlorméthyl. - 4. Dichlorméthylbenzène



Le dérivé dichloré symétrique du paraxylène est soumis à l'action du chlore dans les conditions indiquées. J'obtiens un mélange solide de dérivés chlorés présentant une coloration jaunâtre.

Pour avoir des cristaux bien blancs et pour obtenir une première séparation des produits, j'ai trouvé qu'il y avait avantage à employer la distillation dans le vide. Pour effectuer cette opération, on prend un ballon muni d'un tube à

dégagement, gros et court, que l'on chauffe légèrement pour éviter son obstruction par les produits qui cristallisent facilement. Je recueille deux portions et de la première je tente d'isoler les cristaux de dérivé trichloré.

J'ai rencontré de très grandes difficultés pour obtenir un corps pur. C'est après de nombreuses cristallisation fractionnées dans le benzène que j'ai pu isoler un produit cristallisant dans ce solvant, dans le tétrachlorure de carbone et dans le xylol, et fondant à 76°-77°.

Le dosage du chlore dans ce dérivé m'a donné les résultats suivants :

Substance = 0.3133.
AgCl = 0.6374.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^8H^7Cl^3$
Cl	50,3	50,8

MM. Colson et Gautier (1) ont déjà signalé la difficulté de séparer le dérivé tétra du dérivé trichloré, et ces auteurs n'ont d'ailleurs pas donné les constantes de ce dernier.

D'après sa préparation, à partir du dérivé dichloré symétrique, il possède une formule dissymétrique nettement démontrée par l'action de l'acide acétique.

Action de l'acide acétique

Je prends :

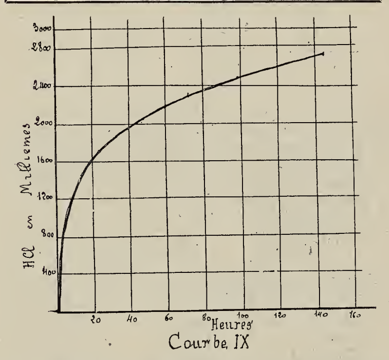
Dérivé trichloré (3/20 de molécule).....	30 gr.
Acide acétique crist. (18/20 de molécule).	54 gr.
Anhydride acétique....................	1 cc.

Il n'est pas nécessaire d'ajouter d'activant à cette opération.

Les résultats des titrages volumétriques sont consignés dans le tableau ci-dessous :

(1) Colson et Gautier. Ann. de Chim. et Phys., 6e série, t. VI, p. 110.

TEMPS	TOTAL des heures	H Cl *en* millièmes	MOLÉCULE	
			dans le dosage	Au total
24		246	1722	
24	48	50	350	2072
24	72	34	238	2310
24	96	25	175	2485
24	120	21	147	2632
24	144	18	146	2785



Courbe IX

Par interpolation, l'examen de cette courbe nous permet de constater que la moitié du produit est transformée en 17 heures environ et les 75 centièmes en 65 heures. On arrête l'opération avant d'avoir obtenu la totalité du dégagement de l'acide chlorhydrique, pour éviter la polymérisation par l'action d'une ébullition trop longue.

EXAMEN DES PRODUITS DE LA RÉACTION

On distille l'acide acétique et l'anhydride acétique dans le vide, au bain d'huile. Le résidu est constitué par un produit sirupeux qui cristallise au bout de 24 heures.

Les cristaux sont essorés, puis purifiés par cristallisation dans l'alcool à 95°. On obtient ainsi un corps blanc fondant à 72°, et donnant à l'analyse les résultats suivants :

Substance = 0,1749.
CO^2 = 0.3957.
H^2O = 0.0890.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{16}O^6$
C	61,72	60
H	5,65	5,71

Ces résultats sont un peu supérieurs à ce qu'ils devraient être si le produit était du dérivé triacétylé pur. Nous avons vu, lors de l'étude du dérivé trichloré du métaxylène, que les dérivés acétylés de ce genre ne sont pas très stables; à la longue une molécule d'anhydride acétique s'élimine de la molécule pour libérer la fonction aldéhyde.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2OCOCH^3 \\ CH < \begin{matrix} OCOCH^3 \\ OCOCH^3 \end{matrix} \end{matrix} \qquad C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2OCOCH^3 \\ CHO \end{matrix}$$

Nous voyons, en rapprochant les pourcentages de ces deux corps, des résultats trouvés :

$C^{14}H^{16}O^6$	Trouvé	$C^{10}H^{10}O^3$
C = 60	61,72	67,4
H = 5,71	5,65	5,6

que nous sommes bien en présence de l'acétate spécial

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH < \begin{matrix} OCOCH^3 \\ OCOCH^3 \end{matrix} \\ CH^2OCOCH^3 \end{matrix}$$

qui a perdu une petite proportion d'anhydride acétique.

C'est un corps soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, le benzène. Il est très peu soluble dans l'eau froide.

Sa solution aqueuse fraîchement préparée est neutre au tournesol, à la longue elle devient acide.

Il recolore le réactif de Schiff immédiatement.

ALCOOL-ALDÉHYDE TÉRÉPHTALIQUE

Méthylal-phène-Méthylol 1-4

$$\begin{array}{c} C-CH^2OH \\ CH \quad\quad CH \\ CH \quad\quad CH \\ C-CHO \end{array} \qquad PM = 136$$

La saponification du dérivé précédent par l'eau, en présence de carbonate de baryte, conduit à l'alcool aldéhyde téréphtalique.

Je prends 10 grammes de dérivé acétylé précédent que je dissous dans 25 grammes d'alcool à 95° additionné de 50 grammes d'eau. Je fais bouillir pendant 4 heures avec 12 grammes de carbonate de baryte.

Je distille l'alcool au bain-marie, puis après refroidissement j'épuise à l'éther. L'éther séché sur le sulfate de sodium anhydre, abandonne par évaporation un liquide à odeur agréable. Je rectifie dans le vide ce liquide. Entre 146°-147° sous 15 millimètres, je recueille une importante portion, qui cristallise.

Après purification, par cristallisation dans le benzène, ces cristaux fondent à 58°-60°.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

Substance = 0.2131.
CO^2 = 5462.
H^2O = 0.1155.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^8H^8O^2$
C	69,9	70,6
H	6,01	5,9

Ce corps a déjà été obtenu par Allain Le Canu (1) par la saponification du dérivé tribromé correspondant à l'aide de l'eau.

Le corps qu'il a isolé est une huile, bouillant au-dessus de 200°.

La semicarbazone de l'aldéhyde alcool téréphtalique, fond à 212°.

COMPARAISON ENTRE LES TROIS DÉRIVÉS TRICHLORÉS

L'addition d'un activant a été nécessaire pour faciliter l'action de l'acide acétique sur le dérivé trichloré du métaxylène. En prolongeant le premier tronçon de la courbe, je remarque que si je n'avais pas ajouté d'activant, la moitié du produit aurait été transformée en 40 heures environ.

Le tableau suivant résume, comme précédemment, l'action de l'acide acétique sur ces dérivés.

DÉRIVÉS TRICHLORÉS	PROPORTION DE CHLORE ÉLIMINÉ		
	50 0/0	75 0/0	100 0/0
Ortho	25	57	Après : 94
Méta.....	40	»	»
Para....................	17	65	— 144

Le classement des trois carbures par ordre de mobilité du chlore fixé sur les chaînes, reste le même

Paraxylène — Orthoxylène — Métaxylène.

(1) Allain Le Canus. C. R. 1894, t. CXVIII, p. 534.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES DÉRIVÉS TÉTRACHLORÉS SEULS OU ACCOMPAGNÉS D'AUTRES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS

1°. — Dérivé tétrachloré de l'orthoxylène

1-2. *Di (dichlorméthyl) benzène*

$C_6H_4(CHCl^2)_2$ (formule développée : noyau benzénique portant CH Cl² en 1 et CH Cl² en 2)

PM = 244

Ce dérivé a été obtenu par Hjelt (1) en faisant passer un courant de chlore dans l'orthoxylène bouillant, qu'il porte vers la fin de l'opération à 160°-170°. D'après cet auteur, ce dérivé cristallisé dans l'éther, fond à 89°.

MM. Colson et Gautier (2) le préparent par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'orthoxylène à 150° et obtiennent ainsi des cristaux fondant à 86°.

Le dérivé dichloré, soumis à la chloruration, m'a déjà donné un dérivé trichloré. La troisième portion de la distillation fractionnée passant au-dessus de 139° sous 13 millimètres, cristallise au bout de 24 heures. Ces cristaux essorés sont purifiés par recristallisation dans le chloroforme et

(1) Hjelt. Ber. t. XVIII, p. 2879.

(2) Colson et Gautier. Ann. Phys. et Chim., 6e série, t. XI, p. 25.

fondent alors à 90°-91°. Le dosage du chlore donne les résultats suivants :

Substance = 0,2118.
AgCl = 0,4994.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^8H^6Cl^4$
Cl	58,31	58,19

Action de l'acide acétique

Ce dérivé tétrachloré peut être soit symétrique

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CHCl^2{}_{(1)} \\ CHCl^2{}_{(2)} \end{matrix} \text{ soit dissymétrique } C^6H^4 < \begin{matrix} {}_{(1)}CCl^3 \\ {}_{(2)}CH^2Cl \end{matrix}$$

Dans le premier cas, nous prévoyons qu'il va se former un corps à deux fonctions aldéhydes, suivant l'équation :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CHCl^2 \\ CHCl^2 \end{matrix} + 4CH^3COOH = C^6H^4 < \begin{matrix} CHO \\ CHO \end{matrix} + 4HCl + 2(CH^3CO)^2O$$

Dans le deuxième cas, nous aurions formation d'éther acétique et création d'une fonction acide ou d'anhydride mixte acétique.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2Cl \\ CCl^3 \end{matrix} + 4CH^3COOH = C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2O\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ COOCOCH^3 \end{matrix} + 4HCl + (CH^3CH)^2O$$

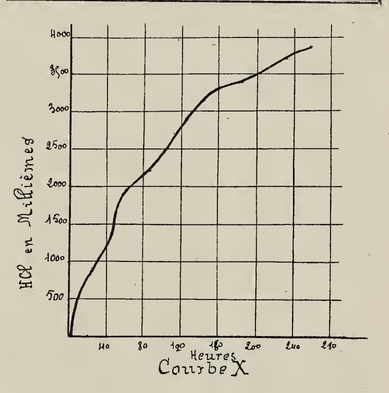
Dans les deux réactions, nous avons la formation de 4 molécules d'acide chlorhydrique venant de l'union de 4 atomes d'hydrogène acide de l'acide acétique avec les 4 atomes de chlore du dérivé chloré.

Pour effectuer cette réaction, je prends :

Dérivé tétrachloré (1/3 de molécule).....	82 gr.
Acide acétique purifié (8/3 de molécule)..	160 gr.
Anhydride acétique....................	5 gr.

Les titrages volumétriques d'acide chlorhydrique sont faits comme précédemment et les résultats sont portés dans le tableau suivant :

TEMPS	TOTAL des heures	H Cl en millièmes	PAR MOLÉCULE dans le dosage	an total
1		22.5	67.5	
1	2	22.5	67.5	135
1	3	18	54	189
21	24	225	675	864
21	45	175	525	1389
15	60	175	525	1914
24	84	125	375	2289
41	125	200	600	2889
17	142	95	285	3174
24	186	75	225	3399
48	234	110	330	3729
24	258	40	120	3849



Courbe X

L'examen de la courbe fait nettement ressortir l'irrégularité de la réaction. J'ai remarqué que les ascensions de cette courbe correspondaient toutes à un éclairage intense du ballon par la lumière solaire; les journées peu lumineuses correspondant à des dégagements d'acide chlorhydrique beaucoup moins importants.

En somme, nous avons ici une formation spéciale d'acide chlorhydrique, les deux éléments étant unis à deux corps organiques différents. Or, nous savons que la formation de l'acide chlorhydrique à partir des éléments est favorisée par la lumière. L'acide chlorhydrique venant de l'union du chlore libre avec l'hydrogène combiné, comme par exemple l'acide chlorhydrique formé au cours de la chloruration des xylènes, est également activé par la lumière. Il semble donc qu'on puisse étendre cette action activante à la formation de l'acide chlorhydrique à partir du chlore combiné et de l'hydrogène combiné à deux corps organiques.

J'ai recherché si cette influence de la lumière se manifestait dans l'action de l'action acétique sur le dérivé monochloré de l'orthoxylène. J'ai opéré dans deux ballons identiques, et sur le même mélange divisé en deux parts égales; un ballon étant éclairé par la lumière d'un bec de gaz à incandescence, l'autre étant protégé de toute lumière par un écran en clinquant.

Les deux courbes construites d'après les titrages coïncidaient sensiblement. Par conséquent, cette action activante de la lumière très nette dans la dissociation du dérivé tétrachloré sous l'influence de l'acide acétique, n'est plus perceptible dans le cas du dérivé monochloré.

EXAMEN DES PRODUITS DE LA RÉACTION

Le contenu du ballon est fortement coloré. Je chasse complètement l'acide acétique dans le vide. Le résidu noirâtre, à odeur légèrement acétique, cristallise au bout de 24 heures. J'ai essoré au filtre-trompe. Les cristaux imprégnés d'une

huile noirâtre épaisse, sont très solubles dans l'éther, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, le chloroforme et cristallisent en petits cristaux toujours très colorés. Ils sont très difficilement solubles dans l'éther de pétrole, mais l'huile noirâtre qui les imprègne l'est encore moins. J'ai utilisé cette propriété pour les obtenir incolores. Je dissous à chaud dans la moitié de leur poids de benzène sec, les cristaux colorés provenant de l'essorage. J'ajoute ensuite deux volumes d'éther de pétrole. L'huile est aussitôt précipitée, et dans le liquide incolore surnageant, il se forme des cristaux à peine colorés.

Je fais tiédir avec précaution pour redissoudre les cristaux, la couche inférieure huileuse ne se mélange pas. Je décante et je laisse cristalliser. Je répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne vienne plus aucun produit dans l'éther de pétrole. L'huile restant peut être évaluée à vingt centigrammes. Un simple traitement au noir animal en milieu benzènique donne des cristaux absolument blancs.

Ce sont des cristaux fusibles en tube capillaire à 74°. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, mais ils le sont facilement dans les liquides organiques.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,1492.
H^2O = 0,0606.
CO^2 = 0,3985.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé par $C^8H^6O^2$
C =	71,62	71,64
H =	4,50	4,47

C'est la composition centésimale de l'aldéhyde orthophtalique

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CHO \\ CHO \end{matrix}$$

mais les propriétés physiques et chimiques du corps que j'ai obtenu ne correspondent pas aux propriétés données par les différents auteurs pour le dialdéhyde orthophtalique.

Le point de fusion du dialdéhyde est de 52° d'après MM.

Colson et Gautier (1), et de 55°-56° d'après Thiele et Winter (2).

Le corps que j'ai obtenu ne recolore pas la fuschine décolorée, ne réagit pas sur le nitrate d'argent ammoniacal, ne se combine pas au bisulfite de sodium. Il ne donne pas la réaction de Thiele caractéristique des dialdéhydes xyléniques et que l'on effectue de la façon suivante : à une solution aqueuse de dialdéhyde on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, quand ensuite on acidifie par l'acide acétique, on obtient une coloration violet foncé. Enfin ce corps ne donne pas d'oxime.

Ce n'est donc pas le dialdéhyde, et on pourrait en conclure que le dérivé tétrachloré n'est pas symétrique.

Dès lors, on devrait avoir un corps à fonctions éther acétique et acide ou anhydride mixte acétique.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2O\,CO\,CH^3 \\ CO^2H \end{matrix} \quad \text{ou} \quad C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2O\,CO\,CH^3 \\ CO\,O\,CO\,CH^3 \end{matrix}$$

La composition centésimale du premier $C^{10}H^{10}O^4$ est :

C = 61,85.
H = 5,15.

et celle du second ou $C^{12}H^{12}O^5$ est :

C = 61,01.
H = 5,08.

Ces compositions ne concordent pas avec l'analyse précédemment indiquée. Mais si, dans la seconde formule, on élimine une molécule d'anhydre acétique, on obtient un corps de formule :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2O\,\boxed{CO\,CH^3} \\ C-\boxed{O\,CO\,CH^3} \\ \| \\ O \end{matrix} = C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2 \\ C \\ \| \\ O \end{matrix} > O$$

qui n'est autre que le phtalide dont la formule brute est

(1) Colson et Gautier. Ann. Phys. et Chim., 6e série, t. XI, p. 26.
(2) Thiele et Winter. Liebig's Ann. t. CCCXI, p. 360.

celle du dialdéhyde. La composition centésimale correspond aux résultats de l'analyse mentionnés plus haut. En outre, le point de fusion du phtalide, 73°, est voisin de celui du corps que j'ai obtenu.

Hjelt (1) en traitant le même dérivé tétrachloré par l'eau à 200°-201°, avait obtenu le phtalide, ce qui lui faisait admettre une formule dissymétrique pour ce dérivé tétrachloré.

MM. Colson et Gautier (2), en traitant un dérivé tétrachloré de l'orthoxylène fondant à 86°, par l'eau distillée à l'ébullition, à la pression ordinaire, obtenaient le dialdéhyde orthophtalique. J'ai répété cette opération avec le dérivé tétrachloré fondant à 90°-91°. J'ai fait bouillir avec 40 fois son poids d'eau ce dérivé. Après 24 heures d'ébullition, le liquide du ballon est parfaitement homogène et légèrement teinté en jaune. Après refroidissement, j'ai titré l'acidité que j'ai trouvé être les 17/20 de la théorie. Le liquide présente en outre la réaction de Thiele, relative aux dialdéhydes xyléniques. Il se dépose au bout de peu de temps un léger précipité. On épuise à l'éther, on lave cet éther avec une solution de bicarbonate de potassium à 10 %. On desséche et on distille. On obtient ainsi des cristaux fondant à 57°5, après cristallisation dans l'alcool.

La recoloration du réactif de Schiff, la réaction de Thiele positive, et enfin le point de fusion, indiquent que nous avons le dialdéhyde orthophtalique.

Ainsi donc, ce dérivé tétrachloré, d'après cette dernière expérience, serait un dérivé symétrique. Il faut donc admettre que sous l'action de l'acide acétique bouillant, le dérivé tétrachloré symétrique, ou plutôt les produits oxygénés qui en dérivent, subissent des transformations moléculaires.

La chloruration des xylènes se fait toujours par la fixation alternative du chlore sur les deux chaînes ; on peut admettre que l'action de l'acide acétique élimine d'abord un

(1) Hjelt. Ber. t. XVIII, p. 2879.
(2) Colson et Gautier. Ann. Ph. et Ch. 6e Série t. XI, p. 26.

6

Cl sur une chaîne, puis un Cl sur l'autre, avant d'éliminer tout le chlore restant sur une chaîne.

Il se formerait ainsi

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C \begin{array}{l} H \\ Cl \\ Cl \end{array} \\ C \begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ H \end{array} \end{array} \right. \rightarrow C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C \begin{array}{l} H \\ Cl \\ Cl \end{array} \\ C \begin{array}{l} O\,CO\,CH^3 \\ Cl \\ H \end{array} \end{array} \right.$$

$$\rightarrow C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C \begin{array}{l} H \\ Cl \\ O\,CO\,CH^3 \end{array} \\ C \begin{array}{l} O\,CO\,CH^3 \\ Cl \\ H \end{array} \end{array} \right.$$

Puis étant donné la position particulière, en ortho, de ces chaînes sur le noyau benzènique, on aurait élimination d'une molécule d'anhydride acétique et formation d'un corps de formule :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C \begin{array}{l} H \\ Cl \end{array} \\ \qquad > O \\ C \begin{array}{l} Cl \\ H \end{array} \end{array} \right.$$

L'action de l'acide acétique se poursuivant, on obtiendrait ce corps :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C \begin{array}{l} H \\ O\,CO\,CH^3 \end{array} \\ \qquad > O \\ C \begin{array}{l} O\,CO\,CH^3 \\ H \end{array} \end{array} \right.$$

puis une molécule d'anhydride acétique s'éliminant à nouveau, il se formerait le corps suivant :

$$C^6H^4 < \begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ C \\ | \\ H \end{array} \!\!> O \quad O$$

Celui-ci, instable après transposition de l'hydrogène d'un

carbone sur l'autre, et liaison double de l'oxygène au carbone ayant ainsi une valence libre, donnerait le phtalide :

$$C^6H^4 < \begin{array}{c} CH^2 \\ C \\ \| \\ O \end{array} > O$$

J'ai voulu me rendre compte si, à l'ébullition, dans un mélange d'acide et d'anhydride acétiques, le dialdéhyde orthophtalique ne se transformerait pas en phtalide. Pour cela, j'ai pris :

Aldéhyde orthophtalique fondant à 57°..	0 gr. 40
Acide acétique........................	10 gr.
Anhydride acétique....................	15 gr.

J'ai chauffé 2 heures à l'ébullition, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux.

Après refroidissement, je chasse l'acide acétique et l'anhydride au moyen du vide. Le résidu cristallise au bout de 24 heures. Il est imprégné du mélange acétique que je fais absorber par une plaque poreuse; j'obtiens ainsi des cristaux très blancs fondant à 73-74°, point de fusion du phtalide.

La réaction de Thiele est positive mais très faible, ce qui indique que la transformation n'a pas été intégrale.

Cette transformation peut s'expliquer par la formation transitoire de dérivés acétylés comme ci-dessus.

2°. — **Dérivé tétrachloré du métaxylène**

Il ne m'a pas été possible, dans cette série, d'isoler un corps défini contenant 4 atomes de chlore par molécule. Le liquide que l'on obtient donne à l'analyse un pourcentage de chlore coïncidant avec celui exigé par le dérivé tétrachloré, mais l'acide acétique montre, par les produits de la réaction, que nous sommes en présence d'un mélange.

La chloruration du dérivé dichloré du métaxylène, dans le

but d'obtenir le dérivé trichloré et tétrachloré, donne un liquide incristallisable d'où j'ai extrait le dérivé trichloré pur, après de laborieuses rectifications.

Après un grand nombre de distillations fractionnées, on parvient à recueillir, entre 166° et 167° sous 19 millimètres, un liquide qui donne au dosage un pourcentage de chlore égal à 58,01; le dérivé tétrachloré contenant 58,1 % de chlore. Si on rectifie à nouveau, on obtient une nouvelle portion distillant vers la même température et contenant une quantité identique de chlore pour cent. Sa densité à 18° est de 1,457. Son indice de réfraction à cette même température, est de $N_D^{18} = 1,58166$. La réfraction moléculaire calculée en prenant comme poids moléculaire celui du tétrachloré, donne Rm = 55,86; théoriquement pour ce même dérivé elle est de Rm = 55,42.

On serait donc en droit d'en conclure qu'on est en présence d'un produit pur; cependant, il n'en est rien, comme le montre l'action de l'acide acétique.

J'effectue cette action en supposant que le liquide est le dérivé tétrachloré pur.

Action de l'acide acétique

Je prends :

Dérivé chloré (1/6 de molécule)........	40 gr. 6
Acide acétique crist. (8/6 de molécule)...	80 gr.
Anhydride acétique....................	2 gr.

On porte à l'ébullition; le liquide du ballon ne tarde pas à se colorer, puis, au bout de 200 heures de chauffage, il se décolore partiellement. Les résultats des titrages ramenés à la molécule de tétra sont consignés dans le tableau suivant :

TEMPS	TOTAL des heures	H Cl en millièmes	PAR MOLÉCULE	
			dans le dosage	au total
11		121	726	
12	23	115	690	1416
24	47	93	558	1974
24	71	88	528	2502
26	98	52	312	2814
24	122	36	216	3030
24	146	30	180	3210
24	170	22	132	3342
24	194	13.5	81	3423
24	218	12	72	3495
24	242	9	54	3549
48	290	10.5	63	3012
48	338	7	42	3654

Je ne traduis pas ces résultats par une courbe. Le produit mis en œuvre étant un mélange de plusieurs dérivés chlorés, cette courbe ne serait plus la caractéristique du dérivé tétrachloré.

EXAMEN DES PRODUITS DE LA RÉACTION

Je chasse l'acide acétique dans le vide. Il reste 32 grammes de produit pâteux à faible odeur acétique; après 24 heures de repos, ce produit est en partie cristallisé. On l'essore sur un filtre-trompe, mais, en raison de sa consistance, cet essorage est lent; ce n'est qu'au bout de 2 jours que le produit huileux est séparé. Les cristaux sont dissous dans deux fois leur poids de benzène additionné d'éther de pétrole pour diminuer la solubilité. Il se forme des cristaux fusibles à 168°. La solution aqueuse est acide au tournesol.

Ce corps recolore le réactif de Schiff et réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

J'ai déterminé son poids moléculaire par le titrage de son acidité :

Substance = 0,8875.
NaOH normale = 5 cc. 8

$$\text{d'où PM} = \frac{5 \text{ cc. } 8}{0{,}8875 \times 1000} = 153 \quad \text{Calculé } C^8H^6O^3 \; 150$$

Il répond par ses propriétés physiques et chimiques, et par son poids moléculaire à l'aldéhyde acide isolé par Reinglass (1), en traitant le nitrile aldéhyde correspondant par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant; la formule développée de l'aldéhyde acide métaphtalique est la suivante :

CHO (en haut), COOH (en position méta) — noyau benzénique

Ce dérivé indique la présence dans le liquide traité d'un corps pentachloré de formule :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH\,Cl^2 \\ CCl^3 \end{matrix}$$

Je n'ai pas obtenu d'anhydride mixte, comme le prévoit la réaction.

Je suis amené à admettre que l'acide acétique en excès réagit sur cette fonction anhydride mixte d'après l'équation :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO - O\,CO\,CH^3 \\ CHO \end{matrix} + CH^3CO\,OH = C^6H^4 < \begin{matrix} COOH \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3\,CO \\ CH^3\,CO \end{matrix} > O$$

De l'huile épaisse, il vient en solution dans l'eau une trace de corps qui recolore le réactif de Schiff et qui, traité par l'ammoniaque, donne au bout d'un temps fort long, un léger précipité. C'est là une propriété que M. Colson indique comme caractéristique des dialdéhydes phtaliques. On peut

(1) Reinglass. Ber. t XXIV, p. 2423.

donc conclure à la présence du dialdéhyde métaphtalique venant du dérivé tétrachloré symétrique.

CH Cl²

CH Cl²

Dès lors, le liquide chloré traité était un mélange de dérivés tétrachloré et pentachloré; et pour compenser l'excès de chlore apporté par ce dernier dérivé, on peut admettre la présence d'un corps moins chloré, comme le dérivé trichloré.

3°. — Dérivé tétrachloré du paraxylène

La distillation rapide dans le vide des produits de la chloruration du dérivé dichloré donne un produit cristallisant dans le ballon même où on le reçoit. Par de nombreuses cristallisations fractionnées dans le benzène et le tétrachlorure de carbone, j'obtiens finalement une petite quantité de cristaux fusibles de 93° à 97°, et donnant au dosage de chlore les résultats suivants :

Substance = 0,1119.
AgCl = 0,2554.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé par $C^8H^6Cl^4$
Cl	56,4	58,19

La faible quantité de produit obtenu, ne permet pas de purifier ce corps par de nouvelles cristallisations. Nous sommes donc en présence d'un mélange de dérivés chlorés dont l'action de l'acide acétique va nous indiquer la composition.

MM. Colson et Gautier (1) ont réussi à obtenir un dérivé tétrachloré symétrique, fondant à 93°. Ils signalent la difficulté de son obtention et accusent un perchlorure de

(1) Colson et Gautier. Ann. Phys. et Chim., 6e série, t. XI, p. 25.

phosphore impur de leur avoir donné des mélanges à proportions variables de dérivés trichloré et tétrachloré, dont il est impossible de retirer le tétrachloré.

Action de l'acide acétique

Je prends :

Corps chloré (1/10 de molécule de tétrachloré)... 24 gr. 40
Acide acétique crist.......................... 48 gr.
Anhydride acétique.......................... 1 gr.

Je porte le mélange à l'ébullition. Je ramène les résultats obtenus dans le titrage à la molécule de tétrachloré.

TEMPS	TOTAL des heures	H Cl en millièmes	PAR MOLÉCULE	
			dans le dosage	au total
10		140	1400	
12	22	60	600	2000
24	46	50	500	2500
24	70	34	340	2840
24	94	22	230	3060
24	118	18	160	3220
26	144	12	120	3340
24	178	9	90	3430
12	190	5	50	3480

Le corps n'étant pas pur, je n'ai pas traduit ces résultats par une courbe.

EXAMEN DES PRODUITS DE LA RÉACTION

Je chasse l'acide acétique au moyen du vide et au bainmarie. Je distille ensuite et je recueille une première portion de 148° à 158° sous 15 millimètres.

1° *Portion* 148°-158° *sous* 15 *millimètres.* — Elle cristallise rapidement dans le tube où on la reçoit. Après cristallisation dans l'eau, ce corps fond à 115°-116°. Il se pré-

sente sous forme de paillettes solubles dans l'eau et donnant, avec l'ammoniaque, un précipité au bout de quelques instants. Ce corps colore en rouge le cyanure de potassium alcoolique, il colore vigoureusement la fuschine décolorée par l'anhydride sulfureux.

Ces propriétés caractérisent l'aldéhyde téréphtalique de formule

$$C^6 H^4 < \begin{matrix} CHO_1 \\ CHO_4 \end{matrix}$$

Il est soluble dans l'alcool, peu dans le benzène et l'éther.

Grimaux (1) l'obtenait en traitant le dérivé dichloré symétrique par une solution aqueuse de nitrate de plomb, et Low (2) en traitant le dérivé dibromé correspondant par l'acide nitrique fumant. MM. Colson et Gautier (3) maintiennent à l'ébullition, pendant 6 à 8 heures, une partie de dérivé tétrachloré dans 150 à 200 parties d'eau et après neutralisation isolent le dialdéhyde formé fondant à 115°.

Enfin Thiele et Winter (4) le préparent en décomposant son tétracétate par l'acide chlorhydrique dilué à l'ébullition.

2° *Portions supérieures.* — Dans la distillation fractionnée, on recueille une seconde partie de 158° à 164° sous 15 millimètres, puis une troisième de 164° à 170°; ces deux portions cristallisent quand on les refroidit énergiquement. On essore rapidement et on fait cristalliser dans le benzène. Les cristaux obtenus fondent à 49°-50°; ils sont sans action ni sur le réactif de Schiff, ni sur le nitrate d'argent ammoniacal.

La combustion de ce produit m'a donné les résultats suivants :

Substance = 0,2190.
CO^2 = 0,5197.
H^2O = 0,1346.

(1) Grimaux. Jahresbericht der Chemie, 1876, p. 490.
(2) Löw. Ber. t. XVIII, p. 2073.
(3) Colson et Gautier. Bull. Soc. Chim. t. XLV, p. 508.
(4) Thiele et Winter. Lieb'g's. Ann. t. CCCXI, p. 358.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{14}O^{4}$
C	64,71	64,86
H	6,82	6,30

Ce sont donc des cristaux de diacétate du glycol paraphtalique. Je m'en assure de la façon suivante. Je mélange à parties égales ces cristaux avec ceux du diacétate précédemment obtenu, le mélange fond à 50°.

Je suis donc en droit de conclure que le produit qui a subi l'action de l'acide acétique contenait un mélange de dérivés di et tétrachloré du paraxylène.

CHAPITRE V

ÉTUDE DES DERIVÉS PENTACHLORÉS SEULS OU ACCOMPAGNÉS D'AUTRES DÉRIVÉS HALOGÈNES

1°. — Dérivé pentachloré de l'orthoxylène

1. *Dichlorméthyl* - 2. *Trichlorméthylbenzène*

$CHCl^2$

$CHCl^3$

PM = 278.5

L'action du chlore sur le dérivé tétrachloré symétrique précédemment obtenu donne un liquide fortement coloré en brun. Je fractionne ce liquide et j'obtiens une portion distillant avant 164° sous 15 millimètres, elle est constituée par le tétrachloré qui n'a pas réagi. De 164° à 175°, je recueille un liquide que je fractionne à nouveau. Les liquides obtenus, refroidis par l'évaporation du chlorure de méthyle, demeurent incristallisables. Ce n'est qu'au bout de cinq mois, par un froid continu de quelques degrés au-dessous de zéro, que ces liquides se prennent en une masse constituée par de fins cristaux en aiguilles. A l'essorage, il ne passe que quelques gouttes d'une huile qui se prend plus tard en masse.

Les cristaux obtenus après purification par cristallisation dans le tétrachlorure de carbone, fondent à 50°.

Le dosage du chlore dans ce corps m'a donné les résultats suivants :

Substance = 0,4098.
AgCl = 1,0486.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^8H^5Cl^5$
Cl	63,26	63,73

Ce corps est très soluble dans les solvants organiques; fondu, il reste facilement en surfusion pendant un temps très long, surtout quand il n'existe pas de cristaux dans le laboratoire. MM. Colson et Gautier (1) ont obtenu, par leur procédé au pentachlorure de phosphore, un dérivé pentachloré fondant à 53°6.

Action de l'acide acétique

Le dérivé pentachloré obtenu à partir du dérivé tétrachloré symétrique, a pour formule :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH\,Cl^2 \\ C\,Cl^3 \end{matrix}$$

Sous l'action de l'acide acétique, il réagit selon l'équation suivante :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH\,Cl^2 \\ C\,Cl^3 \end{matrix} + 5\,CH^3CO\,OH = C^6H^4 < \begin{matrix} CH\,O \\ CO\text{-}O \end{matrix}\ CO\,CH^3 + 5CHl + 2\,\begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix} > O$$

en donnant naissance à un corps à fonctions aldéhyde et anhydride mixte acétique.

Pour une molécule de dérivé pentachloré il faut cinq molécules d'acide acétique; comme précédemment, je mets en présence une quantité d'acide double de celle exigée par la théorie.

Je prends :

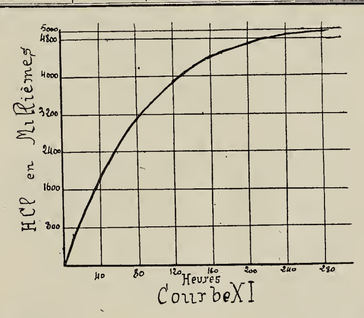
Dérivé pentachloré (1/10 molécule)....	27 gr. 80
Acide acétique crist. (1 molécule)....	60 gr.
Anhydride acétique..................	2 cc.

et j'opère dans les conditions déjà indiquées.

Les résultats des titrages sont consignés dans le tableau suivant :

(1) Colson et Gautier. Ann. de Chim. et Phys., 6e série, t. XI, p. 26.

TEMPS	TOTAL des heures	H CL en millièmes	PAR MOLÉCULE	
			dans le dosage	au total
2		7.3	73	
9	11	45	450	523
12	23	58.3	585	1108
12	35	60	600	1708
12	47	44	440	2148
24	71	68	680	2828
25	96	64	640	3468
24	120	41	410	3878
24	144	38	380	4258
24	168	25	250	4508
24	192	18	180	4688
16	208	10	100	4788
24	232	7	70	4858
48	280	7	70	4928



Courbe XI

L'action de l'acide acétique sur ce dérivé pentachloré est très régulière.

L'examen de la courbe nous montre par interpolation que

la moitié du produit a été transformée en 58 heures et les trois quarts en 110 heures. Après 280 heures d'ébullition, les 98 centièmes du produit chloré sont attaqués.

EXAMEN DES PRODUITS DE LA RÉACTION

Le contenu du ballon est à peine coloré. Je distille dans le vide l'acide et l'anhydride acétiques. Il reste dans le ballon un liquide légèrement jaunâtre qui se prend complètement en masse au bout de 48 heures et présente une vive odeur acétique.

Pour obtenir le sel de potassium du corps acide dont j'ai prévu la formation, je traite ce résidu par le bicarbonate de potassium en solution à 10 %. A froid et par agitation, il ne se produit aucune effervescence. Je chauffe au bain-marie, la masse solide se liquéfie et à ce moment je note une légère attaque. Je continue le chauffage jusqu'à ce qu'il ne se produise plus aucune effervescence. J'entraîne par la vapeur d'eau pour éliminer les traces de dialdéhyde ou de phtalide qui pourraient provenir d'une trace de dérivé tétrachloré. Il passe une très faible quantité de produit que j'isole après épuisement à l'éther. Il ne cristallise pas et recolore la fuchsine sulfitée.

Dans le ballon à entraînement j'ai un liquide homogène. J'acidule par l'acide chlorhydrique à 10 %. J'épuise à l'éther. L'éther décanté et séché sur le sulfate de sodium anhydre, laisse après évaporation un corps que je fais cristalliser dans l'eau bouillante et qui fond à 98°.

Il réagit sur le nitrate d'argent ammoniacal après un temps assez long et il recolore le réactif de Schiff.

Sa solution aqueuse est acide au tournesol.

Il possède donc une fonction aldéhydique et une fonction acide.

J'ai déterminé son poids moléculaire par un dosage acidimétrique.

Je prends 0,8467 de substance à laquelle j'ajoute d'abord

4 cmc. de soude normale, c'est-à-dire une quantité calculée insuffisante pour saturer le produit, puis quelques gouttes de phtaléine. Je verse ensuite goutte à goutte la soude jusqu'à virage. Je trouve 5 cc. 5 de soude normale employée. Le poids moléculaire est donné par le calcul suivant :

$$PM = \frac{5,5}{0,8467 \times 1000} = 153$$

Le corps aldéhyde acide, dont on peut représenter la formule par le schéma suivant :

CHO

CO OH

a pour poids moléculaire 150.

J'ai préparé un dérivé caractéristique de ce corps : son éther éthylique.

ÉTHER ÉTHYLIQUE DE L'ALDÉHYDE - ACIDE ORTHOPHTALIQUE

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CHO \\ CO\,OC^2H^5 \end{matrix}$$

Racine (1) a préparé ce corps : 1° par simple réaction de l'alcool absolu sur l'acide aldéhyde à chaud; 2° par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent; 3° par l'action de l'alcool sur l'α-bromophtalide.

Je prends :

Aldéhyde acide................	3 gr.
Alcool absolu..................	15 gr.

Je laisse en contact une semaine puis je chauffe pendant deux heures au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. L'alcool est ensuite distillé et le résidu

(1) Racine Lieb. Ann., t. CCXXXIX, p. 83.

est mis en contact avec une solution de carbonate de soude. Je recueille les cristaux par essorage et je les fais cristalliser dans l'alcool à 50°. J'obtiens ainsi de longues aiguilles fondant à 66°.

Racine avait trouvé que ce corps fondait à 66°.

L'aldéhyde-acide orthophtalique a déjà été préparé par MM. Colson et Gautier (1) en chauffant le dérivé pentachloré avec 150 parties d'eau pendant 12 heures. Racine (2) le prépare en traitant à l'ébullition une partie de phtalide bromé

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CHBr \\ \\ CO \end{matrix} \right\rangle O$$

par 5 parties d'eau; cette préparation lui fait admettre pour ce corps la formule

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CHOH \\ \\ CO \end{matrix} \right\rangle O$$

sinon à l'état libre du moins dans certaines combinaisons. Nous verrons plus loin que le dérivé acétylé répond à cette formule.

Drory (3) l'obtient en chauffant le dérivé dichloré de la chaîne latérale du nitrile correspondant

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CHCl^2 \\ CN \end{matrix}$$

avec une solution aqueuse de nitrate d'argent; et Gabriel et Weiss (4), en traitant ce même dérivé par l'acide chlorhydrique concentré à 170°.

Enfin, Graebe et Trumpy (5) chauffent à 180° l'acide phtalonique

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO-CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} ;$$

(1) Colson et Gautier. Bull. Soc. Chim., t. XLV, p. 509.
(2) Racine. Lieb. Ann. t. CCXXXIX, p. 81.
(3) Drory. Ber. t. XXIV, p. 2571.
(4) Gabriel et Weiss. Ber. t. XX, p. 3197.
(5) Graebe et Trumpy. Ber. t. XXXI, p. 371.

après départ d'une molécule d'anhydride carbonique, ils obtiennent l'aldéhyde acide fondant à 98°.

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ DE L'ALDÉHYDE ACIDE ORTHOPHTALIQUE

L'aldéhyde acide orthophtalique, d'après Racine, donne avec l'anhydride acétique un composé acétylé.

J'ai pensé que ce dérivé devait se former dans l'action de l'acide acétique sur le dérivé pentachloré de l'orthoxylène, mais qu'il avait été détruit par la solution de bicarbonate de potassium à l'ébullition. Pour isoler ce produit, j'ai recommencé une nouvelle opération avec 18 grammes de dérivé pentachloré. J'ai arrêté l'ébullition au bout de 240 heures, pendant lesquelles j'ai obtenu un dégagement de 4920 millièmes de molécule d'acide chlorhydrique (rapporté à la molécule de pentachloré) sur 5000 qu'exige la théorie.

Je distille dans le vide l'acide et l'anhydride acétiques; j'obtiens 13 gr. 50 de produit à odeur acétique cristallisant au bout de 24 heures. J'essore les cristaux au filtre-trompe, qui sépare une huile épaisse.

Les cristaux essorés sont presque incolores, je les dissous dans leur poids de benzène auquel j'ajoute deux volumes d'éther de pétrole pour diminuer la solubilité. Après 24 heures, j'essore les cristaux formés, j'obtiens ainsi 8 grammes d'un corps fondant à 70°-71°. Recristallisé dans le benzène, il fond à 71°-72°. D'après Racine, le dérivé acétylé de l'aldéhyde acide orthophtalique fond à 60°-63°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,2285.
CO^2 = 0,5235.
H^2O = 0,0953.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^8O^4$
C	62,44	62,50
H	4,58	4,16

D'après ces résultats, on pourrait penser lui attribuer la formule d'un anhydride mixte :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CHO \\ CO-O-CO-CH^3 \end{matrix}$$

mais ce corps est soluble dans l'eau à l'ébullition sans être acide au tournesol, et il n'a pas d'action sur le réactif de Schiff.

La formule précédente ne cadre donc pas avec ces faits. En effet, nous aurions un anhydride mixte acétique, non décomposable par l'eau à l'ébullition, et une fonction aldéhyde non décelable par le réactif de Schiff; cette action, il est vrai, n'a pas une valeur absolue.

Avec Racine (1), on est donc amené à le représenter par la formule suivante :

$$C^6H^4 \begin{matrix} CH-O-CO-CH^3 \\ <> O \\ CO \end{matrix}$$

dont on peut concevoir la formation par la série de corps intermédiaires suivants :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH < \begin{matrix} Cl \\ O\,COCH^3 \end{matrix} \\ C \begin{matrix} O\,COCH^3 \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \end{matrix} \qquad C^6H^4 \begin{matrix} CHCl \\ <> O \\ C < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \end{matrix}$$

$$C^6H^4 \begin{matrix} CH-Cl \\ <> O \\ C < \begin{matrix} O\,COCH^3 \\ O\,COCH^3 \end{matrix} \end{matrix} \qquad C^6H^4 \begin{matrix} CH-Cl \\ <> O \\ C \\ \| \\ O \end{matrix} \quad \text{puis} \quad C^6H^4 \begin{matrix} CH\,O\,CO\,CH^3 \\ <> O \\ C \\ \| \\ O \end{matrix}$$

Une formule analogue est attribuée au dérivé acétylé de l'acide opianique, étudié par Liebermann et Kleemann (2), qui ne présente ni caractère acide ni caractère aldéhydique :

$$(CH^3O)^2-C^6H^4 < \begin{matrix} COOH \\ CHO \end{matrix} \qquad (CH^3O)^2-C^6H^4 \begin{matrix} CO \\ <> O \\ CH\,O\,CO\,CH^3 \end{matrix}$$

acide opianique — dérivé acétylé

(1) Racine. Lub. Ann. t. CCXXXIX, p. 85.
(2) Liebermann et Kleemann. Ber. t. XIX, p. 2287.

2°. — Dérivés pentachloré et hexachloré du métaxylène

Les portions supérieures obtenues dans la chloruration du dérivé tétrachloré du métaxylène ne m'ont pas fourni de corps défini, mais des mélanges contenant des dérivés tétra, penta et hexachlorés.

Une importante portion distillant de 154° à 157° sous 7 millimètres, a donné, au dosage de chlore, les résultats suivants :

Substance = 0,2220.
AgCl = 0,5445.

Soit en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^8H^5Cl^5$
Cl	60,6	63,73

En somme, les points d'ébullition de ces trois dérivés tétra, penta et hexachlorés, sont très voisins les uns des autres et la distillation fractionnée est insuffisante pour parvenir à les séparer; mais l'acide acétique, dans son action sur ce mélange, donnera naissance à des corps facilement isolables qui permettront l'établissement de sa composition.

Action de l'acide acétique

Je prends :

Dérivés chlorés 154°-157° sous 7 millim..	122 gr.
Acide acétique crist....................	250 gr.
Chlorure de cobalt......................	0 gr. 50
Anhydride acétique	5 cc.

La quantité d'acide acétique a été calculée pour qu'en présence de 35 gr. 50 de chlore, il y ait 120 grammes d'acide acétique.

J'opère en présence d'un activant, car sachant que le chlore est fixé avec énergie sur les chaînes du métaxylène, je prévois que l'action sera longue.

La totalité du produit traité contient, d'après le dosage, 73 gr. 93 de chlore, qui doit se dégager en donnant 76 gram-



mes environ d'acide chlorhydrique, soit 2082 millièmes de molécule.

Les titrages volumétriques de l'acide chlorhydrique dégagé ne peuvent plus être rapportés à une molécule, puisque je suis en présence d'un mélange.

Le dégagement de l'acide chlorhydrique est très rapide au début, après 12 heures d'ébullition il s'est dégagé 1500 millièmes de molécule d'acide. Dans le ballon, je remarque un commencement de dépôt de produit cristallin. Après 12 heures, il s'est dégagé de nouveau 176 millièmes de molécule d'acide chlorhydrique. Le dépôt, dans le ballon, s'est augmenté et il provoque des soubresauts dans le liquide en ébullition. J'arrête l'opération, et après refroidissement, j'essore le dépôt cristallin. Après séchage, il a un poids de 30 grammes.

Je porte de nouveau le liquide à l'ébullition et toutes les 24 heures je fais le titrage de l'acide chlorhydrique. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TEMPS	TOTAL des heures	H Cl en millièmes	H Cl total
	24		1676
24	48	140	1816
24	72	48	1864
24	16	41	1905
24	120	22	1927

Théoriquement, j'aurais dû obtenir un dégagement de 2082 millièmes de molécule d'acide chlorhydrique. Il y a eu des pertes, d'abord au début où le dégagement était intense, puis lors du premier arrêt de l'opération et de l'arrêt final.

EXAMEN DU PRODUIT SOLIDE

Le produit essoré est purifié par cristallisation dans l'eau

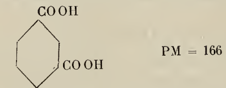
bouillante où il est peu soluble. J'obtiens des cristaux fondant vers 315°-320° au bloc Maquenne.

Sa solution dans l'eau est acide au tournesol et m'a permis de déterminer son poids moléculaire par titrage acidimétrique.

Substance = 0,7548.
NaOH. N. = 9 cc.

d'où poids poids moléculaire : $PM = \frac{0,7548 \times 2000}{9} = 167,6.$

Le poids moléculaire et les propriétés physiques correspondent à l'acide isophtalique ou phénédiméthyloïque 1-3.



L'acide isophtalique a été obtenu par oxydation soit du métaxylène (1), soit de l'acide métatoluylique (2), soit encore par oxydation du bromométaxylol (3) au moyen du mélange chromique.

Cet acide est indiqué comme étant fusible au-dessus de 300°.

J'ai préparé l'éther caractéristique diméthylique de cet acide.

ÉTHER DIMÉTHYLIQUE DE L'ACIDE ISOPHTALIQUE

$$C^6H^4 < \begin{matrix} _{(1)}CO\,O\,CH^3 \\ _{(3)}CO\,O\,CH^3 \end{matrix}$$

Dans un grand excès d'alcool méthylique pur contenant en suspension l'acide isophtalique, je fais passer à saturation

(1) Fittig et Velguth Lieb. Ann. t. CXLVIII, p. 11.
(2) Wei'h et Landolt Ber. t. VIII, p 721.
(3) Kipping Ber. t. XX, p. 46.

un courant d'acide chlorhydrique. Je chauffe ensuite au bain-marie pendant une heure. Je laisse refroidir; au bout de 24 heures, la masse est devenue solide. Je reprends par l'éther à chaud, qui ne dissout qu'une partie de la masse. Après décantation, l'éther est traité par une solution de soude à 10 % jusqu'à alcalinité. Je lave ensuite à l'eau distillée, je sèche et j'évapore l'éther. Les cristaux sont purifiés par cristallisation dans l'alcool à 45°; ils fondent à 66°.

Bæyer (1), en traitant l'isophtalate d'argent par l'iodure de méthyle, avait obtenu un diéther fondant à 64°-65°.

EXAMEN DE LA SOLUTION ACÉTIQUE

Je distille dans le vide l'acide acétique et l'anhydride acétique.

Le résidu est très visqueux et ne cristallise pas quand on le refroidi. Je rectifie dans le vide; il passe une petite quantité d'anhydride acétique, puis de 130° à 155° sous 25 millimètres, j'obtiens un liquide qui cristallise au bout de 24 heures. Le résidu du ballon est complètement polymérisé.

Les cristaux essorés, sont purifiés par cristallisation dans le benzène. Ils fondent à 166°. Pour les identifier avec l'acide aldéhyde isophtalique, je les mélange à parties égales avec des cristaux de ce corps précédemment obtenu; le point de fusion est encore 165°-166°. En outre, ils possèdent les mêmes propriétés : actions sur le tournesol et le réactif de Schiff.

L'huile provenant de l'essorage donne, après agitation avec l'eau, un liquide troublant avec l'ammoniaque et réagissant sur le réactif de Schiff. Nous sommes donc en présence du dialdéhyde isophtalique.

Le dérivé chloré d'où je suis parti contient donc un dérivé pentachloré qui a donné, par l'action de l'acide acétique à l'ébullition, l'aldéhyde acide isophtalique; un dérivé hexachloré qui a fourni l'acide isophtalique; et enfin un peu

(1) Bæyer. Lieb. Ann. t. CLXVI, p. 340.

de dérivé tétrachloré symétrique, décélé par la présence du dialdéhyde correspondant.

M. Béhal (1) indique la formation d'anhydride mixte avec les dérivés possédant trois atomes d'halogène fixés sur le même carbone. C'est ainsi qu'avec les dérivés chlorés précédents, je devrais avoir :

$$C^6H^4 < {CCl^3 \atop CHCl^2} + 5CH^3COOH = C^6H^4 < {CO-O-COCH^3 \atop CHO} + 5HCl$$
$$+ 2(CH^3CO)^2O$$

$$\text{et } C^6H^4 < {CCl^3 \atop CCl^3} + 6CH^3COOH = C^6H^4 < {CO-O-CO-CH^3 \atop CO-O-CO-CH^3} + 6HCl$$
$$+ 2(CH^3CO)^2O$$

Je n'isole pas ces anhydrides mixtes, il se forme directement la fonction acide. Je suis donc conduit à admettre l'entrée en jeu d'une molécule d'acide acétique qui se trouve en excès dans l'opération, pour former une molécule d'anhydride acétique, selon l'équation suivante :

$$C^6H^4 < {CO-O-COCH^3 \atop CO-O-COCH^3} + 2CH^3COOH = C^6H^4 < {COOH \atop COOH}$$
$$+ 2 {CH^3CO \atop CH^3CO} > O$$

3°. — **Dérivés penta et hexachloré du paraxylène**

La chloruration des dérivés du paraxylène contenant de 50 à 54 % de chlore, fournit une masse jaunâtre que je soumets à la distillation dans le vide.

Il passe aux environs de 160° sous 15 millimètres, une très forte proportion de produit cristallisant immédiatement.

Des tentatives d'isolement de corps purs par cristallisations fractionnées ont été infructueuses. Le dosage de chlore, dans ce mélange, m'a donné les résultats suivants :

Substance = 0,4880.
AgCl = 1,2995.

(1) Béhal. C. R. t. CXLVIII p. 618

D'où en centièmes	Trouvé	Calculé pour $C^8H^5Cl^5$
Cl	65,85	63,73
		et pour $C^8H^4Cl^6$
		68,05

J'ai fait réagir l'acide acétique sur ce mélange.

Action de l'acide acétique

Je prends :

Dérivé chloré à 65,85 % de Cl..........	75 gr.
Acide acétique	150 gr.
Anhydride acétique	5 cc.

La réaction est assez vive et il est inutile d'ajouter d'activant; il se dépose un corps insoluble que l'on essore au fur et à mesure de sa formation. Il doit se dégager 49 gr. 40 de chlore de cette réaction sous forme d'acide chlorhydrique, soit 51 gr. environ de cet acide ou 1397 millièmes de molécule. Les résultats des dosages sont consignés dans le tableau suivant, les pointillés indiquent les arrêts d'ébullition pour permettre l'essorage du produit solide dont je note le poids :

TEMPS	TOTAL des heures	H Cl en millièmes	H Cl total	PRODUIT essoré
14		312		
12	26	220	532	
12	38	160	692	
....	....	....	....	5 gr.
24	62	220	912	
....	....	....	....	5 gr.
22	84	130	1042	
....	....	....	....	4,50
24	108	100	1142	
....	....	....	....	5 gr.
22	130	130	1272	
....	....	....	....	5 gr.
48	178	50	1322	

EXAMEN DU PRODUIT SOLIDE

Le poids total du produit essoré est de 24 gr. 50. C'est un corps à peu près insoluble dans tous les solvants organiques et dans l'eau. Il ne fond pas, il se sublime dans le vide en très petits cristaux, qui, examinés au microscope, ne montrent aucune forme caractéristique. L'acide téréphtalique ou phénédiméthyloïque 1.4

CO OH

CO OH

possède ces propriétés négatives d'après les auteurs qui l'ont étudié. J'ai déterminé son poids moléculaire par un titrage acidimétrique.

Substance = 0,6385.
NaOH normale = 7 cc. 6.
d'où PM. $\frac{0,6385 \times 2000}{7 \text{ cc. } 6} = 168$
Calculé pour $C^8H^6O^4 = 166$.

J'ai caractérisé l'acide téréphtalique en préparant son éther diméthylique.

ÉTHER DIMÉTHYLIQUE DE L'ACIDE TÉRÉPHTALIQUE

$$C^6H^4 \begin{cases} COOCH^3{}_1 \\ COOCH^3{}_4 \end{cases}$$

Je prends 5 grammes d'acide téréphtalique que je mets en suspension dans 50 grammes d'alcool méthylique. Je sature par l'acide chlorhydrique gazeux et je laisse en repos 24 heures. Je chasse une partie de l'alcool à l'ébullition. Je filtre le liquide bouillant et par refroidissement j'obtiens des

cristaux que j'essore au filtre-trompe. Je les traite ensuite par une solution de bicarbonate de potassium à 10 %, puis j'épuise à l'éther. L'éther lavé, séché sur le sulfate de sodium anhydre, abandonne après évaporation des cristaux nacrés. Ils fondent à 141° en tube capillaire après cristallisation dans l'alcool dilué.

D'après Schwanert (1), ce dérivé caractéristique fond à 140°.

EXAMEN DE LA SOLUTION ACÉTIQUE

Après 178 heures d'ébullition, j'arrête l'action de l'acide acétique sur le mélange de dérivés chlorés, dont j'ai extrait l'acide téréphtalique formé.

Je distille dans le vide, au bain-marie, l'acide acétique et l'anhydride. Le résidu sec du ballon est traité à plusieurs reprises par 250 grammes d'eau distillée bouillante. La liqueur filtrée laisse déposer les cristaux par refroidissement; elle est acide au tournesol et donne, avec l'ammoniaque, la réaction caractéristique des dialdéhydes phtaliques.

Je suis donc en présence d'aldéhyde acide téréphtalique, seul acide soluble de cette série, et de l'aldéhyde téréphtalique.

Pour les séparer, je traite la solution précédente qui a laissé déposer des cristaux, par le bicarbonate de potassium à 10 %. Il se produit une effervescence assez vive et une partie des cristaux se redissout.

ALDÉHYDE TÉRÉPHTALIQUE

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CHO_1 \\ CHO_4 \end{matrix}$$

J'épuise la solution précédente à l'éther. Après lavage, je sèche sur le sulfate de sodium anhydre et j'obtiens, par

(1) Schwanert. Lieb. Ann. t. CXXXII, p. 269.

évaporation, des cristaux qui, purifiés par cristallisation dans l'eau bouillante, fondent à 114°.

La solution alcoolique de cyanure de potassium donne, avec leur solution aqueuse, une coloration rouge caractéristique (Grimaux). Le réactif de Schiff est recoloré. Avec l'ammoniaque, la solution aqueuse donne un précipité abondant.

Ces propriétés physiques et chimiques sont celles de l'aldéhyde téréphtalique (page 90).

ALDÉHYDE ACIDE TÉRÉPHTALIQUE

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO\,OH_1 \\ CHO_4 \end{matrix}$$

La solution alcaline contenant le sel de potassium de l'aldéhyde acide, est traitée par une solution d'acide chlorhydrique à 10 %. Il se produit une légère effervescence et il se précipite un corps en gros flocons. J'ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. J'essore et je purifie le corps acide obtenu par cristallisation dans l'alcool à 45°.

Les cristaux fondent à 280°-281°.

Ils recolorent le réactif de Schiff au bout d'un certain temps et réduisent le nitrate d'argent ammoniacal à la longue.

J'ai calculé le poids moléculaire de ce corps par un titrage acidimétrique.

Substance = 0,6230.

NaOH normal = 4 cc.

$$\text{D'où PM.} = \frac{0,6230 \times 1000}{4 \text{ cc.}} = 155$$

Calculé pour $C^8H^6O^3 = 150$.

Löw (1) avait obtenu ce corps par l'oxydation ménagée de l'aldéhyde téréphtalique et également par l'action de l'acide azotique sur le dérivé dibromé symétrique. Il indi-

(1) Löw. Lieb. Ann. t. CCXXXI, p. 366.

que comme point de fusion 246°. Reinglass (1) l'a préparé en faisant réagir l'acide chlorhydrique concentré sur le nitrile aldéhyde correspondant, et a trouvé qu'il fondait à 285°.

En résumé, le mélange de dérivés chlorés du paraxylène à 65,85 % de chlore, renferme :

1° Le dérivé tétrachloré symétrique qui a fourni, par l'action de l'acide acétique à l'ébullition, le dialdéhyde correspondant;

2° Le dérivé pentachloré qui a donné l'aldéhyde acide téréphtalique;

3° Le dérivé hexachloré qui a fourni l'acide téréphtalique.

(1) Reinglass. Ber. t. XXIV, p. 2423.

CONCLUSIONS

De l'ensemble de ce travail, il se dégage ce fait que le chlore libre, agissant à chaud sur les diméthylbenzènes, se substitue alternativement à l'hydrogène des chaînes latérales pour donner la série de corps suivants :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^3 \end{matrix} \qquad C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{matrix} \qquad C^6H^4 < \begin{matrix} CHCl^2 \\ CH^2Cl \end{matrix}$$

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CHCl^2 \\ CHCl^2 \end{matrix} \qquad C^6H^4 < \begin{matrix} CCl^3 \\ CHCl^2 \end{matrix} \qquad C^6H^4 < \begin{matrix} CCl^3 \\ CCl^3 \end{matrix}$$

J'ai montré, en outre, que la chloruration était activée à défaut de lumière solaire par les radiations émises par un bec de gaz à incandescence.

L'étude de ces dérivés chlorés, au point de vue de la position du chlore dans les chaînes latérales, a été faite en utilisant l'action de l'acide acétique à l'ébullition selon la technique indiquée par M. Béhal.

Les résultats que j'ai obtenus peuvent se résumer à ceci :

1° Les dérivés mono et dichlorés m'ont conduit aux mono et diacétates des alcools et des glycols correspondants, avec de très bons rendements.

J'ai pu isoler, lors de l'étude du dérivé dichloré du paraxylène, l'éther acétochlorhydrique :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2O\,CO\,CH^3 \\ CH^2Cl \end{matrix}$$

en assez forte proportion; montrant ainsi que l'acide acétique n'attaque pas simultanément les deux atomes de chlore de la même molécule.

2° Les dérivés trichlorés, inconnus avant ce travail, m'ont

donné, correspondants au para et au métaxylène, des aldéhydes éthers acétiques nouveaux et leur dérivé acétylé.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CHO \\ CH^2O\,CO\,CH^3 \end{matrix}$$

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH < \begin{matrix} O\,CO\,CH^3 \\ O\,CO\,CH^3 \end{matrix} \\ CH^2O\,CO\,CH^3 \end{matrix}$$

L'anhydride acétique, dans ces derniers, protège la fonction aldéhydique contre la polymérisation par la chaleur. Le dérivé de l'orthoxylène se polymérise dès le début de l'action, et ne permet pas l'isolement de ces dérivés.

3° Le dérivé tétrachloré de l'orthoxylène, quoique symétrique, donne par l'action de l'acide acétique un corps dissymétrique, le phtalide.

$$C^6H^4 <> \begin{matrix} CH^2 \\ O \\ CO \end{matrix}$$

dont on peut facilement comprendre la formation comme je l'ai expliqué.

Du reste, j'ai montré que le dialdéhyde orthophtalique, traité par un mélange d'anhydride et d'acide acétiques, se transposait en phtalide.

Les dérivés tétrachlorés des séries méta et para n'étaient pas purs. J'ai néanmoins caractérisé ces corps par la présence, dans les produits de l'action de l'acide acétique, des dialdéhydes correspondants.

4° Le dérivé pentachloré de l'orthoxylène donne, par l'action de l'acide acétique à l'ébullition, un dérivé acétylé spécial

$$C^6H^4 <> \begin{matrix} CH - O\,CO\,CH^3 \\ O \\ CO \end{matrix}$$

J'ai formulé une hypothèse pour expliquer sa formation. Les dérivés pentachlorés du méta et du paraxylène n'ont

pu être obtenus à l'état de pureté, mais j'ai montré leur existence en isolant du produit de l'action de l'acide acétique, les deux aldéhydes acides correspondants :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CHO \\ COOH \end{matrix}$$

5° La chloruration du méta et du paraxylène conduit finalement à deux dérivés hexachlorés. Je n'ai pu les isoler mais je les ai caractérisés dans les mélanges par la formation, sous l'action de l'acide acétique, des deux acides phtaliques correspondants :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

La comparaison de la vitesse de réaction de l'acide acétique sur les dérivés chlorés dans les trois séries, m'a montré que le chlore n'est pas fixé sur les chaînes latérales des diméthylbenzènes avec la même énergie.

Le chlore fixé sur les chaînes du paraxylène est plus mobile que celui fixé sur les chaînes de l'orthoxylène dans les corps analogues. Le chlore des dérivés du métaxylène est le plus stable.

Vu bon à imprimer :

Le Président de la thèse :

Béhal.

Vu :

Le Directeur de l'Ecole :

H. Gautier.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur :

L. Liard.



Poitiers. — Imp. M. Bousrez.